Lehrbuch

der

Organischen Chemie

von

M. V. Regnault

Mitglied der Akademie der Wissenschaften.

Uebersetzt von Dr. Boedeker.

Berlin.

Verlag von Duncker und Humblot.

1851.

Lehrbuch der Chemie

für

Universitäten, Gymnasien, Real- und Gewerb-Schulen,
sowie für den Selbstunterricht

von

M. V. Regnault

Mitglied der Akademie der Wissenschaften.

Uebersetzt von Dr. Boedeker.

Vierter Theil.

Berlin.
Verlag von Duncker und Humblot.
1851.

Inhalt
des vierten Theils.

Vierter Theil.

Organische Chemie.

Einleitung.

§ 1204. Wir werden in diesem vierten Theile diejenigen Stoffe betrachten, welche theils in den organisirten Wesen existiren, — also Bestandtheile von Pflanzen oder Thieren bilden, — theils aber aus diesen Bestandtheilen organischer Wesen durch chemisch verändernde Einflüsse gebildet werden, — also Produkte der Verbindungen und Zersetzungen von den Bestandtheilen der organisirten Wesen sind. Die meisten organischen Stoffe lassen sich recht wohl mit den bisher betrachteten anorganischen vergleichen. Sehr viele von ihnen lassen sich wie diese letzteren krystallisiren, entweder aus ihrer Auflösung, oder durch Sublimation oder durch Schmelzung. Manche können sich entweder mit Säuren oder mit Basen verbinden, andere lassen sich in saure und in basische Bestandtheile zerlegen. Wenn sie sich unter einander verbinden, so folgen sie denselben Gesetzen der Proportionen, die in der anorganischen Chemie gelten. Kurz, sie bieten keinen einzigen besonderen Charakter dar, wonach sie bei einer methodischen Eintheilung von den anorganischen Verbindugenn geschieden werden könnten; nur ihre Abstammung, ihre Bildung im Organismus unterscheidet sie von diesen. Wir

haben ihre gesonderte Betrachtung nur deshalb zugelassen, weil dadurch das Studium dieser Stoffe erleichtert wird, die meistens eine sehr verwickelte Zusammensetzung haben und deren besondere Eigenschaften leichter aufzufassen sind, wenn man schon mit den meisten einfacheren Processen der anorganischen Chemie vertraut geworden ist.

Indessen giebt es unter den organischen Stoffen eine gewisse Anzahl, die sich nicht nur von den anorganischen, sondern auch von den übrigen organischen Stoffen, durch verschiedene wesentliche physikalische Eigenschaften unterscheiden: dies sind diejenigen Stoffe, woraus die Organe der Pflanzen und Thiere bestehen. Sie zeichnen sich durch ihre Unlöslichkeit in Lösungsmitteln und durch die besonderen Formen aus, die sie unter dem Einflusse des Lebens angenommen haben. Sie erleiden im Organismus der lebenden Wesen zahlreiche Verwandlungen, oftmals ohne ihre Elementar-Zusammensetzung merklich zu ändern, und können deshalb sehr verschiedene Rollen im Organismus übernehmen, je nach den besonderen Verhältnissen und Bedürfnissen desselben. Sie lassen sich niemals krystallisiren, oder wenn man dieselben in Krystallen erhält, oder wenn man sie in Verbindungen einführt, die den gewöhnlichen Gesetzen der bestimmten Proportionen folgen und krystallisirbar sind, so läßt sich leicht erkennen, daß aus den ursprünglichen Bestandtheilen des Organismus neue Stoffe entstanden sind, die ganz verschieden von den ersten sind, wenn auch die Elementar-Zusammensetzung unverändert geblieben ist.

Um diese Stoffe von den übrigen **organischen Stoffen** zu unterscheiden, wollen wir sie als **organisirte Stoffe** bezeichnen. Zu den organischen Stoffen rechnen wir aber nur diejenigen Bestandtheile der Organismen und die Verbindungen und Zersetzungsprodukte von diesen Bestandtheilen, die wir nicht auch im Mineralreiche finden.

§ 1205. Einige organische Stoffe enthalten nur Kohlenstoff und Wasserstoff. Die meisten Pflanzenstoffe enthalten aber zugleich auch Sauerstoff, und zu diesen dreien, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff tritt in den meisten Bestandtheilen

der thierischen Organe noch der Stickstoff hinzu. Aber auch in den Pflanzen finden sich allgemein Stoffe, welche diese vier Elemente enthalten; vorzüglich in den Saamen der Pflanzen. Indessen kommen in Pflanzen und Thieren auch Stoffe vor, die mehr als diese vier Elemente enthalten: so tritt in einigen noch Schwefel, in anderen auch noch Phosphor hinzu. Die mit steinigen Gehäusen oder mit Muscheln versehenen Thiere enthalten in diesen Theilen sehr viel kohlensauren Kalk. Die Knochen der Wirbelthiere sind dagegen reich an phosphorsaurem Kalk. Endlich kommen in allen Pflanzen und Thieren Salze vor, die anorganische Basen mit anorganischen oder organischen Säuren verbunden enthalten. Diese Salze scheinen für die Existenz und Entwickelung des Organismus nothwendig zu sein. Die Basen, welche bei normaler Entwickelung bisher in lebenden Wesen gefunden sind, sind: Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Manganoxydul und sehr selten Thonerde und Kupferoxyd; die vorkommenden Mineralsäuren sind: Kohlensäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Kieselsäure. Außerdem kommen die verschiedenen Haloide vor: Fluorkalium, Chlorkalium, Chlornatrium, selten Brom- oder Jod-Verbindungen. Mit Ausnahme der Salpetersäure finden sich diese Stoffe in der Asche der verbrannten organischen Wesen wieder.

§ 1206. Man kann die verschiedenen organischen Stoffe eintheilen in:

1) Verbindungen, die sich nicht in verschiedene Bestandtheile zerlegen lassen, ohne ihre Constitution und Beschaffenheit merklich zu ändern. Wir wollen sie organische Grundstoffe oder Immediat-Stoffe nennen.

2) Verbindungen von zwei oder mehreren organischen Grundstoffen nach den Gesetzen der festen Proportionen.

3) Verbindungen, die aus der Vereinigung von organischen Grundstoffen oder von deren nach den Gesetzen der festen Proportionen gebildeten Verbindungen hervorgehn, wenn diese Vereinigungen nicht den Gesetzen der festen Proportionen folgen.

Wir können aber den Namen der Art (Species) nur den Verbindungen der beiden ersten Klassen beilegen, da wir die

der dritten als Gemenge von Verbindungen betrachten, welche sich entweder durch mechanische oder durch passende chemische Mittel scheiden lassen, ohne die Beschaffenheit der verschiedenen Arten zu verändern.

Immediat-Analyse wollen wir nun die mechanischen und chemischen Verfahrungsweisen nennen, welche die Zerlegung von organischen Verbindungen in ihre organischen Grundstoffe zum Zwecke haben; während wir unter Elementar-Analyse das Verfahren verstehen, wonach wir die Qualität und Quantität der unorganischen Elemente z. B. Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, in den organischen Körpern bestimmen. Die Elementar-Analyse wird oft zur Prüfung der Identität zweier Stoffe angewandt, da die Bestimmung ihrer Elementar-Zusammensetzung ein Mittel zur scharfen Unterscheidung darbietet.

Die Immediat-Analyse organischer Stoffe.

§ 1207. Die Immediat-Analyse oder die Zerlegung der organischen Stoffe in ihre organischen Grundstoffe ist die schwierigste Aufgabe dieses Theiles der Chemie. Die leichte Veränderlichkeit der organischen Stoffe unter dem Einflusse chemischer und physikalischer Agentien, so wie ihr höchst verschiedenes Verhalten machen die Aufstellung allgemeiner Regeln, wie sie für die Mineral-Analyse gelten, unmöglich.

Die mechanische Handscheidung, ein Auslesen mit Hülfe der Lupe oder des Mikroskops ist bisweilen möglich; in einigen Fällen ist eine Schlämmung anwendbar, indem man die Stoffe in Wasser aufschlämmt, wo sich dann die verschiedenen unlöslichen Stoffe, je nach ihrer Dichtigkeit und Form, verschieden schnell absetzen.

Die neutralen Lösungsmittel, nämlich die, welche auf die zu scheidenden Stoffe nicht verändernd einwirken, dienen am häufigsten um die einzelnen Arten der Stoffe zu trennen. Die gewöhnlichsten neutralen Lösungsmittel sind Wasser, Alkohol im reinen Zustande oder meistens mit größerem oder kleinerem Wassergehalte, Aether, seltener Holzgeist, Terpentinöl und

Steinöl. Sie werden bald kalt, bald heiß angewandt; aber in diesem letzteren Falle muß man sich vorher versichern, daß die angewandte höhere Temperatur keinen zersetzenden Einfluß auf die organischen Substanzen ausübt. Durch die Lösungsmittel lassen sich die Gemenge der organischen Stoffe oft in lösliche und unlösliche scheiden. Die erhaltene Lösung setzt dann bei langsamem Verdampfen in zweckmäßiger Temperatur manchmal einen Körper früher als den anderen krystallinisch oder amorph ab, während später bei weiterem Verdampfen die Ausscheidung eines andern Körpers erfolgt. Wenn auch ein Körper, so wie er sich das erste Mal aus einer Lösung ausscheidet, noch nicht völlig frei von einem anderen erhalten wird, so läßt er sich doch durch wiederholtes Auflösen und Ausscheiden, oder durch Umkrystallisiren reinigen.

Durch die nach einander folgende Anwendung verschiedener Lösungsmittel auf ein Gemenge kann man oft ein Gemenge in mehrere Theile zerlegen, von denen ein jeder einzelne ein einfacheres Gemenge darstellt als das ursprüngliche. Durch einsichtige Anwenduug neutraler Lösungsmittel kann man sogar die Scheidung von Stoffen bewerkstelligen, die in ihrer Löslichkeit in demselben nicht bedeutend verschieden sind. Bei der Immediat-Analyse der fetten Körper werden wir davon einige merkwürdige Beispiele finden.

Oft sieht man sich zur Anwendung von Lösungsmitteln genöthigt, die wirklich chemisch auf die organischen Stoffe in einem Gemenge einwirken; es fragt sich dann, ob die Veränderung nur solcher Art ist, daß aus dem neuen veränderten Stoffe der ursprüngliche Stoff so wiederhergestellt werden kann, wie er vor der Behandlung im Gemenge vorhanden war. Die Einwirkung im Lösungsmittel muß sich darauf beschränken, mit dem Stoffe, wenn er einfacher Art ist, sich einfach zu vereinigen, oder wenn der Stoff zusammengesetzter Art ist, so kann das angewandte Lösungsmittel auch die Verbindung in ihre näheren Bestandtheile zerlegen und sich mit einem Bestandtheile zu einer löslichen Verbindung vereinigen, während vielleicht der andere Bestandtheil unlöslich abgeschieden wird. So kann z. B.

ein unlösliches Salz einer organischen Säure mit einer organischen oder unorganischen Basis durch eine Kalilösung auf die Weise zersetzt werden, daß sich die organische Säure mit dem Kali auf die Weise verbindet und auflöst, während die Basis abgeschieden wird.

Oft wendet man auch saure Lösungsmittel an. Es sei z. B. eine unlösliche organische Basis mit einer Säure zu einem unlöslichen Salze verbunden; behandeln wir dann die Verbindung mit schwacher Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure, so wird die organische Basis aufgelöst, und nach dem Uebersättigen der Lösung mit Kali oder Ammoniak unlöslich gefällt.

Man wendet bisweilen Metallsalze an, um in den Lösungen, die man durch Behandlung organischer Gemenge mit neutralen oder alkalischen Lösungsmitteln erhalten hat, doppelte Zersetzungen hervorzubringen. So geben viele organische Säuren mit Bleioxyd unlösliche Salze. Gießt man also eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd in die mit Kali oder Ammoniak erhaltene und mit einer Säure neutralisirte Lösung, so fällt ein unlösliches Salz aus Bleioxyd mit einer organischen Säure. Dieser Niederschlag wird gut ausgewaschen in Wasser aufgeschwemmt und dann Schwefelwasserstoffgas darüber geleitet; so wird das Blei als unlösliches Schwefelblei abgeschieden; die organische Säure wird abgeschieden und meistens in der Flüssigkeit aufgelöst.

Viele organische Substanzen werden bei Anwesenheit neutraler Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert: dagegen absorbiren sie rasch Sauerstoff aus der Luft, sobald sie mit einer alkalischen Lösung in Berührung kommen; sie verwandeln sich dabei in Säuren und verbinden sich mit den Alkalien. Bevor man also alkalische Lösungsmittel anwendet, muß man sich durch einen vorherigen Versuch überzeugen, ob das Alkali nicht so zersetzend auf den Stoff einwirkt. Will man prüfen, ob ein Stoff, der in einem alkalischen Lösungsmittel gelöst ist, aus der Luft Sauerstoff absorbirt, so braucht man diese Lösung nur über Quecksilber mit etwas Luft abzu-

sperren und zu beobachten, ob eine Volum-Verminderung der Luft über dem Quecksilber erfolgt.

§ 1208. Gewisse organische Stoffe werden mittelst der Destillation abgeschieden; aber nur mit größter Vorsicht darf man zu diesem Verfahren schreiten und man muß sich nothwendig versichern; ob das destillirte Produkt auch wirklich schon in dem Gemenge vorher existirte, oder ob es ein Zersetzungsprodukt ist, was durch die Erhitzung aus dem ursprünglichen Stoffe gebildet ist. Häufig muß man die flüchtigen Stoffe bei einer Temperatur unter ihrem Siedepunkte bei gewöhnlichem Atmosphären-Druck destilliren oder sublimiren; weil diese Stoffe, wenn sie bis zu ihrem Siedepunkte erhitzt werden, dadurch oft Zersetzung erleiden. Man erhitzt dieselben dann in einem Strome von Wasserdampf. Die flüchtigen organischen Stoffe, deren Dampf bei 100° eine beträchtliche Tension besitzt, werden dann mit dem Wasserdampf fortwährend übergeführt und verdichtet. Dies Verfahren dient zur Gewinnung zahlreicher in den Pflanzen enthaltener ätherischer Oele.

Manchmal erhält man bei der Destillation organischer Stoffe ein Destillat, welches aus mehreren flüchtigen Arten von Stoffen gemengt ist, die in einander löslich sind und erst dadurch geschieden werden können, daß man sie in chemische Verbindungen überführt, die eine Scheidung gestatten. Wenn sie in ungleichem Grade flüchtig sind, so gelingt es durch wiederholte Destillation und getrenntes Auffammeln der nach einander folgenden Destillate die gemengten Stoffe, wenn auch nicht ganz vollständig, doch hinreichend genau zu scheiden, um die Eigenschaften der einzelnen Arten kennen zu lernen. Je geringer die Verschiedenheit zwischen den Siedepunkten der Stoffe ist, um so schwieriger wird ihre Trennung. Oft destillirt man ein Gemenge vortheilhafter unter einem schwächeren Drucke, statt unter dem vollen Atmosphären-Drucke, weil dann die Aehnlichkeit zwischen ihren Spannkräften oft viel geringer wird. Ein Beispiel mag dies erläutern:

Gesetzt man hätte ein Gemenge von etwa gleichen Theilen Aether und Alkohol. Der reine Alkohol siedet bei 78,5°, der reine Aether bei 34,7° unter einem Drucke von 760^{mm}. Wir

wollen annehmen — obgleich dies nicht richtig ist — das Gemenge siedete bei 34,7°. Die normale Spannkraft des Aetherdampfes ist bei dieser Temperatur 760^{mm}, während die des Alkohols 103^{mm} beträgt; das Verhältniß zwischen den beiden Spannkräften ist also 0,136 oder fast ⅐. Das zuerst übergehende Destillat muß demnach viel reicher an Aether sein, als an Alkohol; wenn auch andererseits die übergehende Menge des Alkohol gar nicht unbedeutend ist, weil das Verhältniß zwischen beiden Spannkräften durch 0,136 ausgedrückt wird. Läßt man nun aber das Gemenge unter einem so hinreichend schwachen Drucke sieden, so daß der Siedepunkt auf 0° sinkt, so sinkt auch das Verhältniß zwischen beiden Spannkräften auf 0,068 oder unter $\frac{1}{14}$; weil bei 0° die Spannkraft des Aetherdampfes 182^{mm}, die des Alkoholdampfs aber $12{,}5^{mm}$ entspricht. Wenn man also die Retorte mit dem Gemenge mit Eis umgiebt und die Destillation nur durch die Luftverdünnung in derselben mittelst der Luftpumpe bewirkt, so wird das Destillat kaum halb soviel Alkohol enthalten, als das bei 34,7° erhaltene Destillat. Noch weniger Alkohol wird das Destillat enthalten, wenn man die Retorte mit einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz auf — 10° abkühlt. Bei dieser Temperatur ist nämlich die Spannkraft des Aethers $113{,}5^{mm}$ und die des Alkohols $6{,}4^{mm}$; das Verhältniß zwischen den beiden Spannkräften ist also bei $-10° = 0{,}056$, also fast $\frac{1}{18}$.*)

---

*) Der Apparat, dessen man sich zu Destillationen unter schwächerem Drucke bedient, besteht in einer Retorte **A** (Fig. 587), die in einem mit Eis oder mit einer Kältemischung gefüllten Kessel steht. An der Retortenmündung ist eine gewöhnliche tubulirte Vorlage **B** befestigt; der Kork wird aber durch Ueberziehen mit Siegellack luftdicht gemacht. Die Vorlage

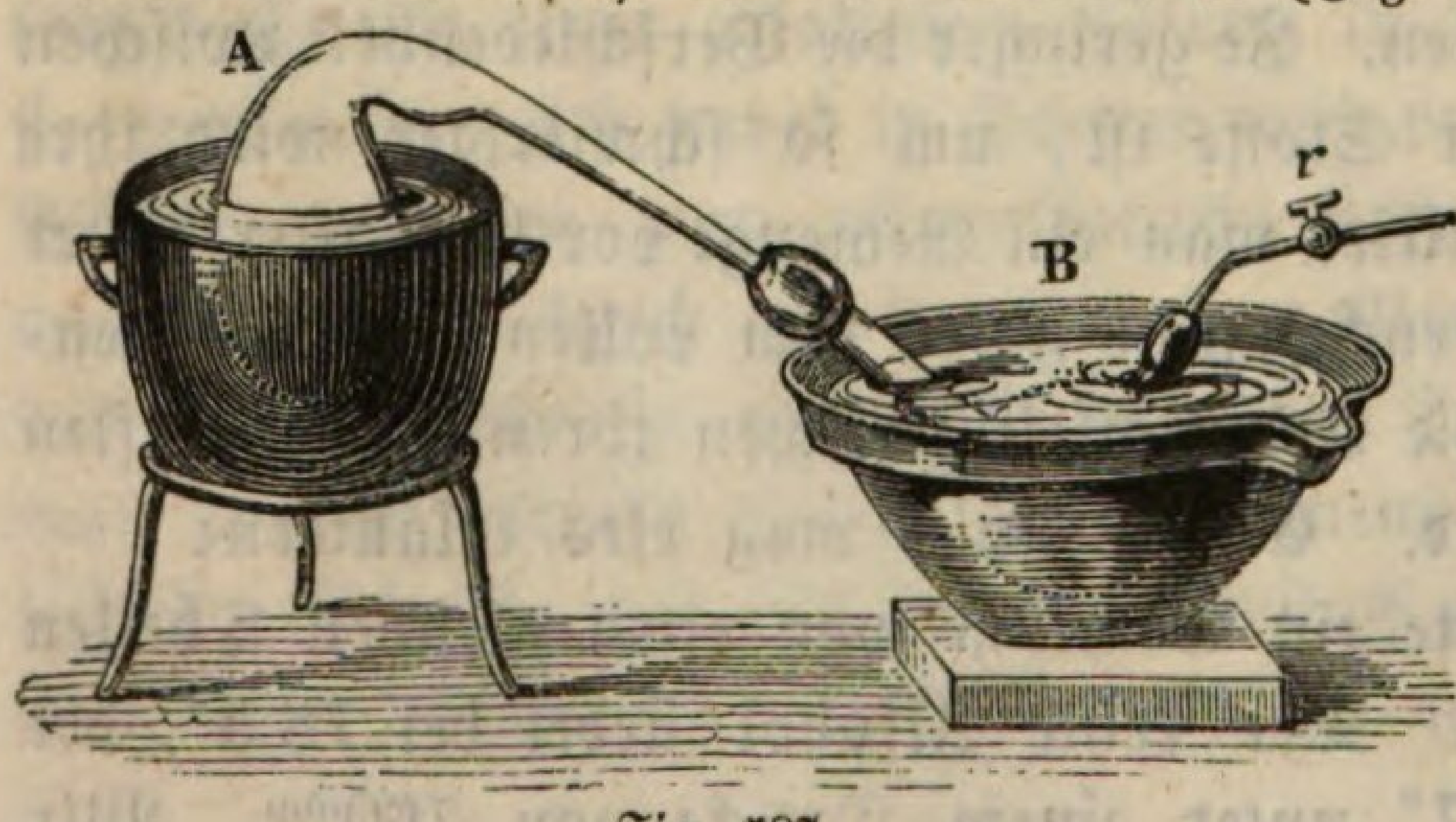


Fig. 587.

liegt in einem Behälter, worin sie mit einer Kältemischung aus krystalli-

Diese allgemeinen Angaben über die Methoden der organischen Immediat-Analyse mögen hier genügen; wir werden demnächst vielfache Gelegenheit finden, diese Methoden schärfer und deutlicher zu beschreiben.

Die Elementar-Analyse der organischen Substanzen.

§ 1209. Die meisten Verfahrungsarten, deren sich der Chemiker bedient, um die Elementar-Zusammensetzung der organischen Stoffe zu bestimmen, sind zwar schon in den vorigen Theilen beschrieben; indessen halten wir es für nützlich, das Ganze hier mit neuen Details vereinigt zusammen zu stellen, und die verschiedenen Vorsichtsmaßregeln anzugeben, die bei der Analyse organischer Stoffe je nach ihrer Beschaffenheit zu beachten sind.

Wir sagten oben (§ 1205), daß die meisten Pflanzenstoffe nur die drei Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthielten, daß aber manche Pflanzenstoffe und die meisten Thierstoffe auch Stickstoff, und endlich einige organische Stoffe auch Schwefel und Phosphor enthielten. Durch die verschiedene Behandlung der ursprünglichen Bestandtheile der organisirten Wesen mit verschiedenen chemischen und physikalischen Agentien entstehen aber zahlreiche Stoffe, die sich zwar nie in lebenden Organismen fertig gebildet finden, sondern erst künstlich daraus dargestellt werden, aber doch als merkwürdige organische Zersetzungsstoffe

---

sirtem Chlorcalcium und Eis umgeben werden kann. Diese Mischung muß die Vorlage natürlich weit stärker abkühlen, als die Retorte in A abgekühlt wird. In der zweiten Oeffnung der Vorlage ist ein Bleirohr luftdicht befestigt; was mittelst des Hahns r mit der Luftpumpe in oder außer Verbindung gesetzt werden kann. Man öffnet den Hahn und pumpt leer, bis die Flüssigkeit in der Retorte zum Sieden kommt; nun wird der Hahn r geschlossen und man läßt die Destillation dann weiter gehn, durch die Temperatur-Differenz, welche zwischen Vorlage und Retorte besteht, durch Einlassen von Luft in den Apparat mittelst des Hahnes r kann man die Destillation zu jeder Zeit unterbrechen.

für die theoretische Betrachtung der Körper, woraus sie erhalten wurden, oft von großer Wichtigkeit sind. Durch diese künstlichen Behandlungen der Produkte organischer Bildung werden oft Elemente in die Zusammensetzung jener Zersetzungs- oder Verwandlungs-Produkte eingeführt, die in den eigentlich organischen Bildungen bisher nicht als Elemente gefunden sind, z. B. Chlor, Brom, Arsenik. Die Verbindungen der organischen Säuren mit anorganischen Basen, so wie die Verbindungen der organischen Basen mit anorganischen Säuren sind ebenfalls für die Bestimmung der Zusammensetzung und Constitution dieser Körper von großer Wichtigkeit, da sich oftmals die Salze von organischen Säuren oder Basen leichter rein darstellen und von andern Stoffen trennen lassen, als die freien Säuren oder Basen. Dadurch wird bei der organischen Elementar-Analyse häufig auch die Bestimmung anderer Elemente nothwendig, als der obengenannten, und folglich manchmal ein abgeändertes analytisches Verfahren erfordert.

Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

§ 1210. Den Gehalt einer Substanz an Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt man stets auf die Weise, daß man diese beiden Elemente durch vollständige Verbrennung theils mittelst freien Sauerstoffgases, theils mittelst sauerstoffreicher Verbindungen, die beim Erhitzen leicht Sauerstoff abgeben, in Kohlensäure und in Wasser verwandelt. Das aus dem Wasserstoff der Substanz gebildete Wasser wird dann von einer Substanz absorbirt, welche dasselbe, wie Chlorcalcium oder concentrirte Schwefelsäure mit großer Begierde anzieht; die Gewichtszunahme des Chlorcalcium oder der Schwefelsäure ergiebt die Menge des gebildeten Wassers, also auch die Menge des in der verbrannten Substanz enthalten gewesenen Wasserstoffs. Die aus der Verbrennung des Kohlenstoffs gebildete Kohlensäure wird in einer gewogenen Menge von Kalilauge aufgefangen und aus deren Gewichtszunahme der Gehalt an Kohlenstoff berechnet.

Am häufigsten bedient man sich zur Verbrennung des Kupferoxydes, was man zu diesem Zwecke auf verschiedene Weise darstellt; da es in seinen Eigenschaften stets etwas verschieden ausfällt, je nachdem es auf die eine, oder die andere Art erhalten ist, so müssen wir hierauf etwas näher eingehen.

Eine der einfachsten Methoden besteht darin, daß man Drehspäne von Kupfer in der Muffel eines Cupellirofens (Fig. 573 Th. 3) zum Rothglühen erhitzt. Die Oberfläche des Kupfers oxydirt sich dabei; nach einigen Stunden Rösten nimmt man die Masse aus dem Ofen und zerreibt sie in einem Mörser, um das an der Oberfläche gebildete Oxyd abzulösen und zu zerstoßen. Durch ein weit maschiges Sieb wird das noch nicht oxydirte Metall abgeschieden und dieses von neuem geröstet. Das so erhaltene grobkörnige Oxyd zieht aus der Luft die Feuchtigkeit nur schwach an. In Form eines feineren Pulvers und ebenfalls sehr wenig hygroskopisch erhält man das Kupferoxyd durch Rösten von metallisch gefälltem Kupfer oder durch Zersetzung des essigsauren Kupferoxydes in der Hitze.

Das Kupferoxyd, welches man durch einstündiges Dunkelroth-Glühen von salpetersaurem Kupferoxyd erhält, stellt nach dem Zerreiben ein sehr feines sammetschwarzes Pulver dar; es eignet sich zur Verbrennung organischer Substanzen in so fern vortrefflich, weil es leichter als das obige dichtere Oxyd seinen Sauerstoff abgiebt, aber es ist an der Luft sehr hygroskopisch und erfordert deshalb ganz besondere Vorsichtsmaßregeln, wenn die Bestimmung des Wasserstoffs genau werden soll.

Ganz ähnlich verhält sich das Kupferoxyd, welches man durch Zersetzung von kohlensaurem Kupferoxyd in der Hitze erhält; es hat auch den Vorzug, daß es leicht Sauerstoff abgiebt, aber es hat auch den Nachtheil, daß es rasch Feuchtigkeit aus der Luft anzieht. Diese nachtheilige Hygroskopicität kann man dem Kupferoxyde allerdings dadurch nehmen, daß man es einige Zeit einer stärkeren Glühhitze aussetzt; es wird dann dichter, aber auch zugleich schwerer reducirbar.

Manchmal wird statt des Kupferoxydes chromsaures Bleioxyd, $PbO.CrO^3$, angewandt. Die verbrennlichen organischen

Stoffe werden in Berührung mit diesem Salze leicht zu Kohlensäure und Wasser verbrannt; da dasselbe leicht schmilzt, so steigert man gegen das Ende der Verbrennung die Temperatur bis zum Schmelzpunkte. Die vorher vielleicht noch nicht verbrannten Kohlentheilchen kommen dann nothwendig mit dem verbrennenden Stoffe in innige Berührung und müssen jedenfalls vollständig verbrennen. Außerdem hat das chromsaure Bleioxyd noch den Vortheil, daß es weniger hygroskopisch ist, als das Kupferoxyd, weshalb die Bestimmung des Wasserstoffs genauer ausfallen kann. Das chromsaure Bleioxyd muß vor seiner Anwendung in einem hessischen Tiegel geschmolzen werden; man gießt es zu dünnen Platten auf Kupferblech aus, pulvert es und füllt es gleich in völlig trockne, wohl verschlossene Flaschen.

Ehe das Kupferoxyd zur Verbrennung angewandt wird, muß es jedesmal in einem irdenen Tiegel zum Rothglühen erhitzt werden, um sicher zu sein, daß aller etwa hinzu gekommene organische Staub vollständig zerstört und alle Feuchtigkeit ausgetrieben ist. Man nimmt den Tiegel noch heiß aus dem Feuer und läßt ihn unter einer Glocke neben einigen Stücken von frischgebranntem Kalk erkalten. Wenn es zulässig ist, so wendet man es noch warm an, weil man dann weniger ein Anziehen von Feuchtigkeit zu fürchten hat.

§ 1211. Die eigentliche Verbrennung der organischen Substanz wird je nach der Beschaffenheit der Substanz in etwas verschiedener Weise ausgeführt. Wir werden hier verschiedene Fälle betrachten.

Zuerst wollen wir den Fall setzen, daß der zu verbrennende Stoff nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht, daß derselbe fest, nicht flüchtig und unter 100°C nicht zersetzbar ist.

Die Verbrennung geschieht in einem Rohr a b (Fig. 588) aus möglichst schwer schmelzbarem Glase, von etwa 15 Millim. innerem Durchmesser, und ½ Meter Länge. Es ist an einem Ende zu einer geschlossenen Spitze c ausgezogen und aufwärts gebogen. Am anderen offenen Ende a rundet man die scharfen Ränder vor der Lampe etwas ab, damit sie den

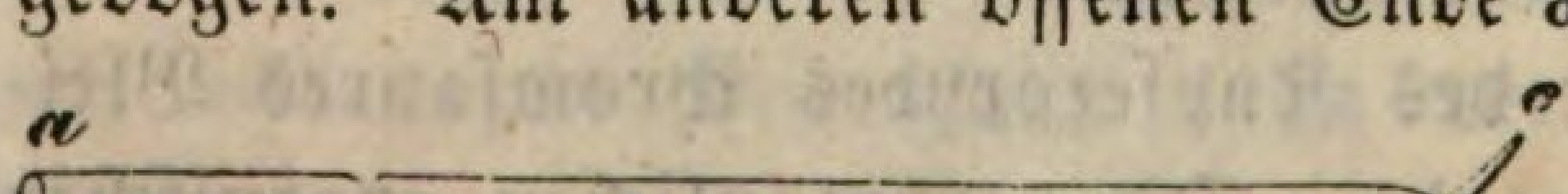


Fig. 588.

Kork nicht zerreißen. Die hier anzuwendenden Korke müssen von bester Qualität und, wenn man sie selbst schneiden will, mit einem sehr scharfen Messer ganz glatt geschnitten sein, damit man sicher ist, daß sich nicht von seiner Oberfläche kleine Stückchen ablösen und in das Verbrennungsrohr fallen, wodurch das Resultat der Analyse fehlerhaft werden würde. Damit nicht aus dem Kork Feuchtigkeit in das trockne Verbrennungsrohr dringe, trocknet man ihn vorher bei 100° C in passender Weise.

Das zur Analyse bestimmte Glasrohr, das sogenannte Verbrennungsrohr, muß sehr sorgfältig gereinigt werden; man trocknet es inwendig mit einem Stäbchen, was mit feinem Fließpapier umwickelt ist. Es wird dann seiner ganzen Länge nach erhitzt; worauf man ein Glasrohr einführt, was an beiden Enden offen nnd an einem Blasebalg befestigt ist. Durch diesen Luftstrom werden die letzten Spuren von Feuchtigkeit aus dem Rohr entfernt, worauf man das Rohr rasch mit einem Korke verschließt. Um allen etwa noch im Rohr befindlichen organischen Staub zu entfernen, füllt man etwas frisch geglühtes und noch heißes Kupferoxyd ein, und sucht durch Schütteln des Rohrs die Glaswände damit zu reinigen. Das hiezu gebrauchte Kupferoxyd wird dann bei Seite gestellt.

Von der zu analysirenden fein gepulverten Substanz wägt man sehr genau die geeignete Menge, 0,300gr — 0,500gr ab, wenn die Substanz wenig Kohlenstoff oder Wasserstoff enthält, oder wenn man diese Stoffe mit sehr großer Genauigkeit bestimmen will, so nimmt man wohl noch etwas mehr. Das Abwägen der Substanz geschieht am besten in einem Glasrohr, was an einem Ende geschlossen ist; für sehr hygroskopische Substanzen wendet man zweckmäßig ein Glasrohr an, was mit einem eingeschliffenen Stöpsel gut verschlossen werden kann.

Um die Substanz mit Kupferoxyd zu mischen, bedient man sich meistens eines glasirten Porzellanmörsers, der vorher passend erwärmt wird, damit an den Wänden keine Feuchtigkeit hängen bleibt. Indessen verdient hiezu ein etwas tiefer und gut polirter Metallmörser (Fig. 589) den Vorzug, theils weil ein solcher

beim Erwärmen nicht springen kann, theils weil die Metallflächen nicht so leicht Feuchtigkeit anziehen, als die Glas- oder



Fig. 589.

Porzellanflächen. Vor dem Gebrauche wird der Mörser mit etwas heißem Kupferoxyd ausgerieben, was man dann bei Seite thut. Zuerst thut man soviel Kupferoxyd in den Mörser, daß das Verbrennungsrohr davon 1—2 Decimeter lang erfüllt wird. Um diese Menge annäherungsweise zu treffen, schöpft man mit dem Verbrennungsrohr diese Menge aus dem Tiegel in den Mörser. Auf dies Kupferoxyd schüttet man dann die zu verbrennende Substanz aus dem Glasröhrchen, worin sie gewogen war; damit nichts an den Wänden hängen bleibt, spült man mehrmals mit Kupferoxyd nach. Die innige Mengung wird nun rasch durch Reiben bewirkt und das Gemenge sogleich in das Verbrennungsrohr gefüllt, nachdem man zuvor dessen hinteres Ende 3—4 Centimeter weit mit reinem Kupferoxyd gefüllt hat. Um das Gemenge ins Verbrennungsrohr zu bringen, schöpft man es entweder grade zu mit dem Rohr aus dem Mörser, oder man schüttet das Gemenge zuerst auf ein sehr reines, trocknes Kupferplättchen, was an den Seiten aufgebogen ist (Fig. 590), und von diesem mittelst



Fig. 590.

eines kleinen weitmündigen kupfernen Trichters in das Verbrennungsrohr. Um aus dem Mörser die letzten Reste des Gemenges zu gewinnen, reibt man ihn nochmals mit etwas reinem Kupferoxyd aus, was dann auch ins Rohr gefüllt wird. Der noch übrige Raum im Rohr wird dann mit Kupferoxyd gefüllt.

Wenn das Kupferoxyd sehr fein ist, so hat man wohl zu beachten, daß den entweichenden Gasen ein Ausweg offen bleibe; durch gelindes Aufklopfen des Rohrs in horizontaler Lage gegen eine Tischplatte erreicht man es leicht, daß sich an der oberen Wölbung des Rohrs ein kleiner Canal bildet, wodurch die Gase entweichen können. Bei Anwendung eines gröberen Oxydes, was mit verbrannten Drehspänen gemengt ist, wird diese Vorsichtsmaßregel überflüssig.

Während dieser Arbeit hat das Kupferoxyd fast immer

eine merkliche Menge von Feuchtigkeit angezogen, die zuvor wieder entfernt werden muß, wenn die Bestimmung des Wasserstoffs genau ausfallen soll. Zu diesem Zwecke wird das gefüllte Verbrennungsrohr in den Kasten V (Fig. 591) aus Weißblech gelegt, der mit heißem Wasser angefüllt ist. Das Rohr

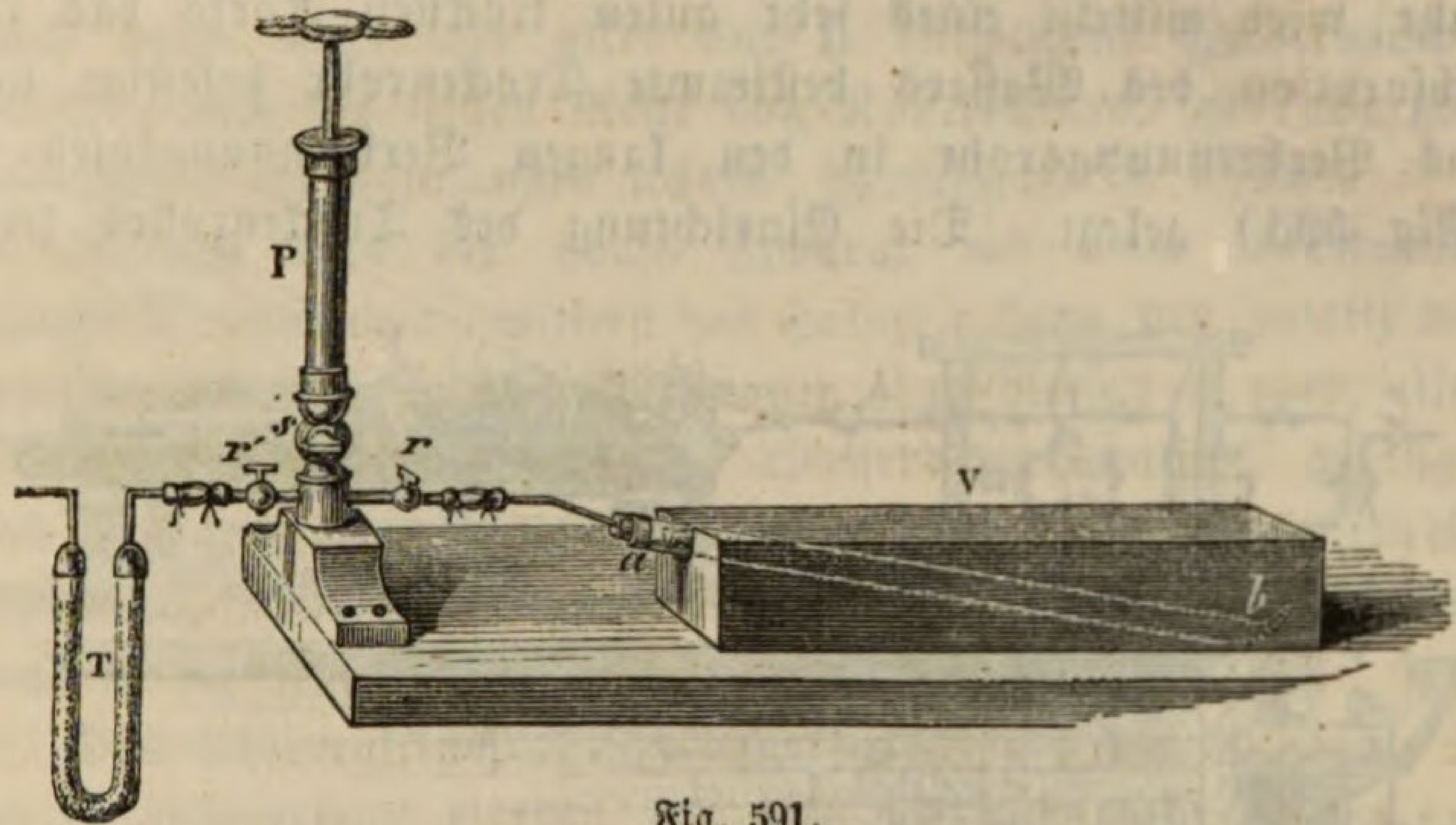


Fig. 591.

wird mit dem einen Tubulus r einer kleinen Handluftpumpe P in Verbindung gesetzt, während der andere Tubulus r' mit dem Uförmigen Rohr T verbunden wird, worin sich Bimstein mit concentrirter Schwefelsäure getränkt befindet. Wird nun mehrmals ausgepumpt und dafür jedesmal trockne Luft durch das Trockenrohr T hineingelassen, so kann dem Kupferoxyde sein hygroskopisches Wasser bald wieder entzogen werden. Aber freilich kann dies Verfahren nur dann Anwendung finden, wenn die organische Substanz bei 100° im luftleeren Raume weder verdunstet, noch Wasser verliert, noch zersetzt wird. Wenn dagegen einer dieser Fälle zu befürchten wäre, so dürfte man dies Trocknungsverfahren nicht anwenden, man wählt dann ein gröberes stärker geglühtes Kupferoxyd, führt die Mengung im Mörser möglichst rasch aus und vermeidet auch, daß der Hauch das Oxyd trifft.

Das gefüllte Verbrennungsrohr wird nun mit einem Streifen von dünnem, vorher ausgeglühtem Messing spiralförmig umwickelt, wie es Fig. 592 zeigt; die Enden werden mit einem Kupferdraht befestigt. Das Rohr läßt sich dann sehr stark er=

hitzen, ohne daß man ein Aufblasen zu befürchten hätte, weil

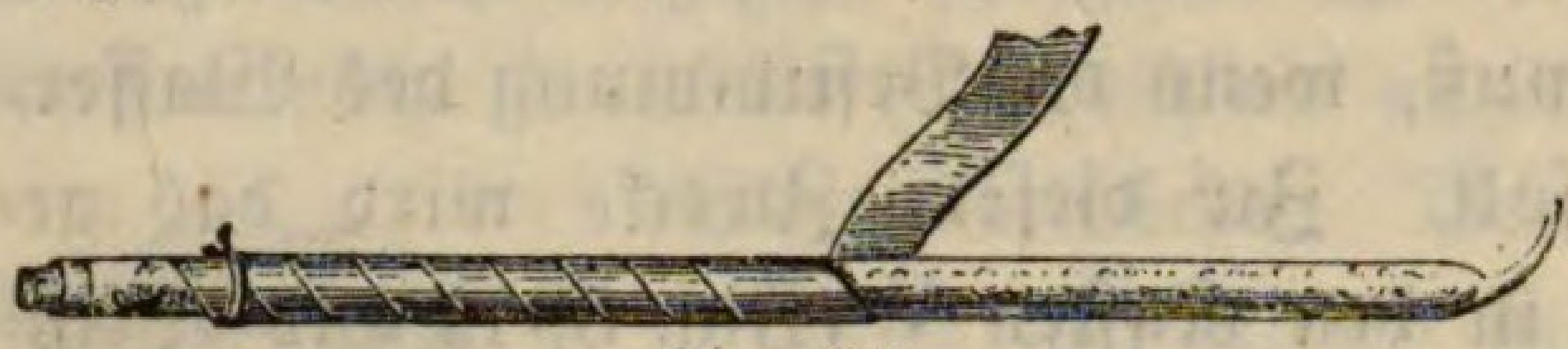


Fig. 594.

das erweichte Glas durch die metallische Hülle fest gehalten wird.

An das Verbrennungsrohr wird mittelst eines sehr guten trocknen Korks das zur Absorption des Wassers bestimmte Trockenrohr befestigt und das Verbrennungsrohr in den langen Verbrennungsofen T (Fig. 593) gelegt. Die Einrichtung des Trockenrohrs zeigt

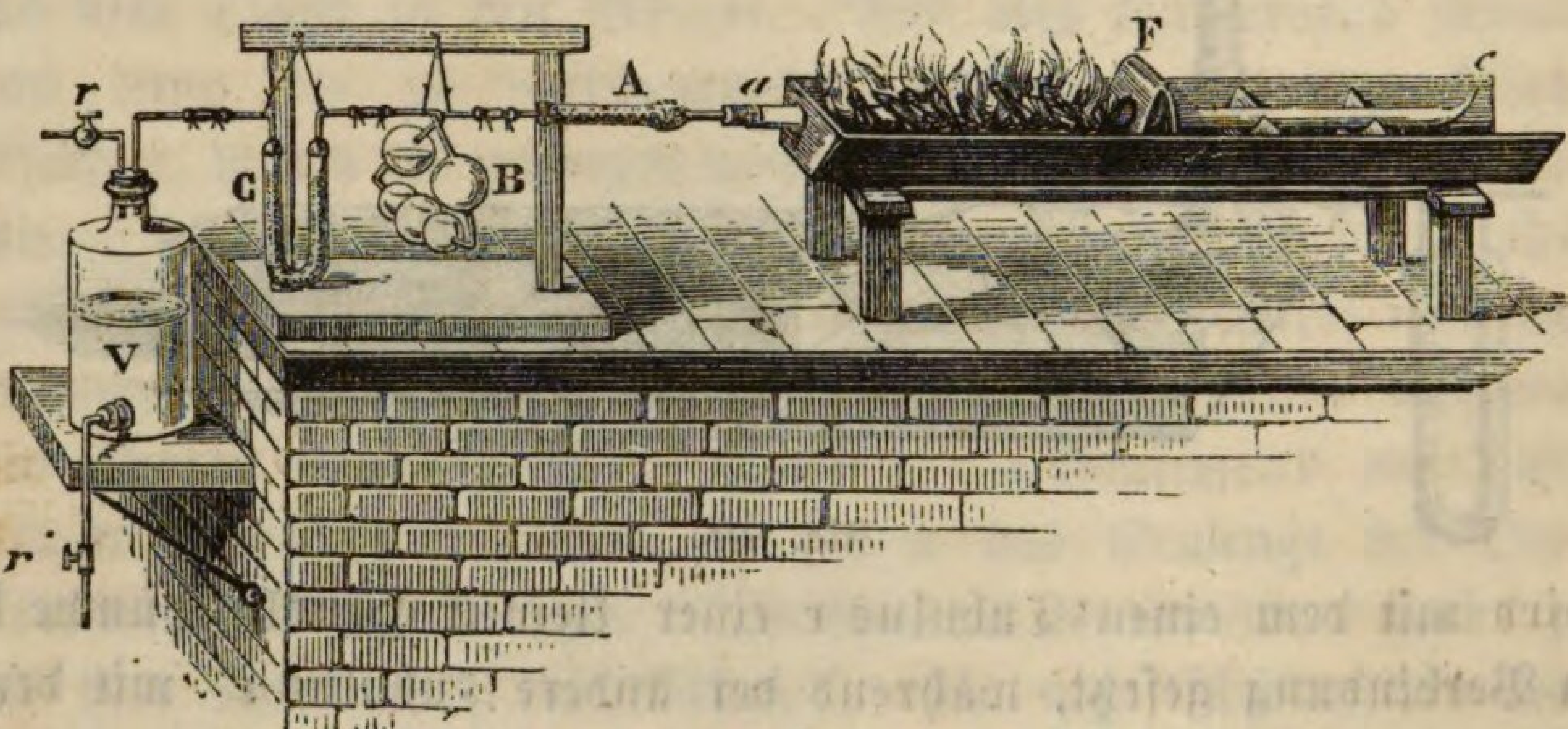


Fig. 593.

Fig. 594. Man bringt zuerst in dies Rohr ein Bällchen Baumwolle nach b, um das Durchfallen kleiner Stückchen von Chlorcalcium zu verhindern,



Fig. 594.

womit das Rohr bis a gefüllt wird; oben auf kommt wieder ein Bällchen Baumwolle. Der Kork bei a wird durch Ueberziehen mit Siegellack gegen ein Anziehen oder Abdunsten von Feuchtigkeit geschützt. Bisweilen ersetzt man dieses Chlorcalciumrohr durch ein U förmiges Rohr, gefüllt mit Bimsteinstückchen, die in Schwefelsäure getränkt sind.

Die bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure läßt man durch eine concentrirte Kalilauge von etwa 45° Baumé in dem oben (I. S. 170) beschriebenen Liebig'schen Kaliapparate B (Fig. 593) absorbiren. Kaliapparat und Chlorcalciumrohr

werden mittelst eines Kautschukrohrs verbunden. Um zu vermeiden, daß die in A getrockneten Gase bei ihrem Durchstreichen durch B aus der Kalilauge, trotz ihrer Concentration, etwas Wasserdampf fortführen, bindet man an den Kaliapparat noch ein kleines U förmiges Rohr C mit trocknen Kalistückchen, wodurch dann nicht nur aller aus B entwichene Wasserdampf, sondern auch die letzten Reste von Kohlensäure, die etwa unabsorbirt hindurchgegangen wären, zurückgehalten werden.

Endlich wird der obige Apparat mit einer Aspirator-Flasche V verbunden; mittelst des Hahns r kann der Zutritt der äußeren Luft beliebig hergestellt oder abgeschlossen werden. Um aber zu verhindern, daß aus V Wasserdampf nach C gelange, wird zwischen den Aspirator V und das Kaliröhrchen C ein U förmiges Rohr mit Bimmstein und Schwefelsäure eingeschaltet (was in der Fig. 593 weggelassen ist).

Das Chlorcalciumrohr A einerseits, und die Apparate B und C andererseits werden vor dem Versuche sehr genau gewogen; aus der Gewichtszunahme von A ergiebt sich die Menge des gebildeten Wassers, aus der von B und C die Menge der gebildeten Kohlensäure.

Wenn alles vorgerichtet ist und man sich vom dichten Schluß aller Verbindungsstellen überzeugt hat, so umgiebt man zuerst den vorderen Theil des Rohres a F, der reines Kupferoxyd enthält, mit glühenden Kohlen; damit der die Mischung enthaltende Theil durch die strahlende Wärme nicht erhitzt werde, so schützt man ihn durch den doppelten ausgeschnittenen Schirm F aus Eisenblech, den Fig. 396 für sich allein darstellt. Erst

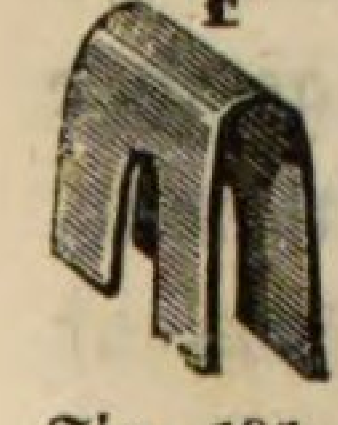
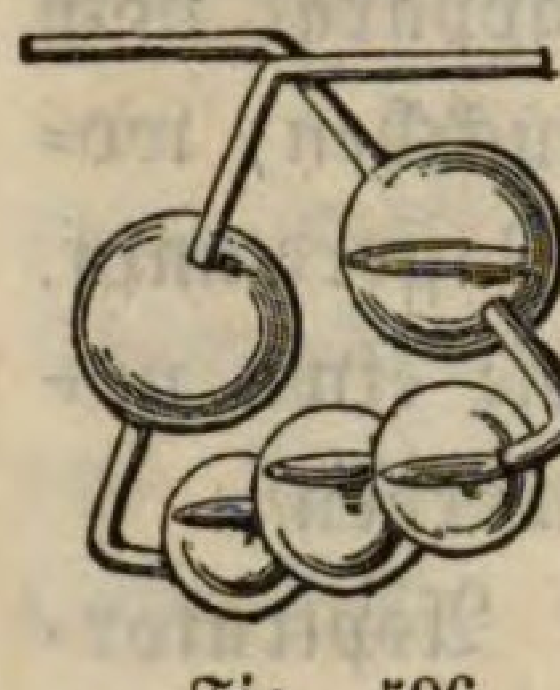
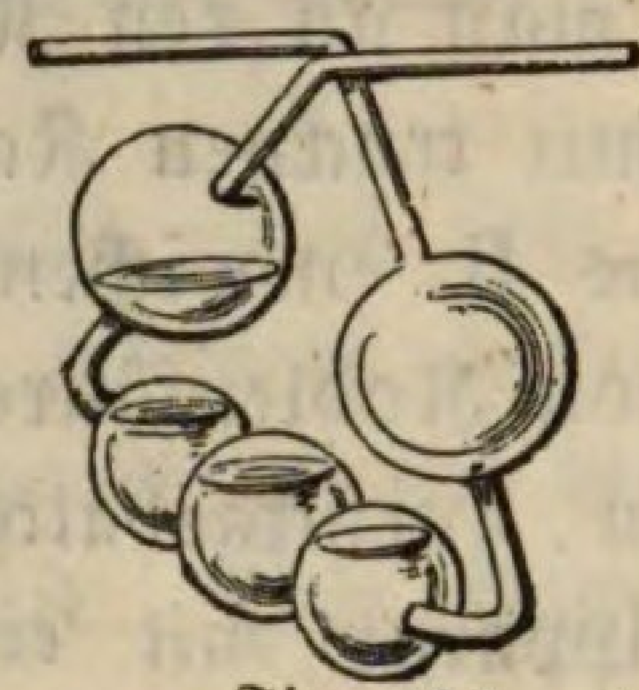


Fig. 595.

wenn jener vordere Theil des Verbrennungsrohres sich in völligem Rothglühen befindet, nähert man auch dem Theile, worin sich das Gemenge befindet, allmählig glühende Kohlen. Die nun erfolgende Gasentwickelung giebt das Maaß für die Leitung des Feuers; die Blasen dürfen niemals so schnell auf einander folgen, daß man sie nicht gut zählen könnte. Wenn man so allmählig mehr Kohlen angelegt und endlich das ganze Rohr in lebhaftes Glühen versetzt hat, so sieht man die Gasentwickelung aufhören und die

Kalilauge in der dem Verbrennuugsrohr zugewandten Kugel emporsteigen, weil aus der kohlensäurereichen Luft im Apparate dies Gas noch fortwährend von Kali absorbirt wird. Um dem Zurücksteigen des Kali in das Chlorcalciumrohr vorzubeugen, bringt man den Kaliapparat aus seiner anfänglichen Stellung Fig. 596, in die von Fig. 597. Wenn die Kugeln den richtigen Durchmesser haben, so braucht man dann kein Zurücksteigen der Kalilauge in das Chlorcalcium=mehr zu fürchten.


Fig. 596.


Fig. 597.

Bei fortdauernder Absorption der Kohlen=säure sieht man bald von außen Luftblasen durch die Kalilauge in den Apparat eindringen. Sobald dies geschieht, nimmt man vom ausgezogenen Ende c des Verbrennungsrohrs die Kohlen fort. Sobald dies hinlänglich erkaltet ist, bricht man mit einer Kneifzange (Fig. 598) die Spitze ab. Da die Luft im Innern des Rohrs stark verdünnt ist, so dringt nun Luft von außen durch das geöffnete Ende ein, bis das Gleichgewicht hergestellt ist. Man befestigt dann ein mit Aetzkali=Stückchen gefülltes Rohr S (Fig. 599) mittelst eines Kautschukrohrs an die offene Spitze.


Fig. 599.

Nun wird der Hahn r am Aspirator geschlossen und der Hahn r' so weit geöffnet, daß das Wasser langsam ausfließt. Die im Rohr S von Feuchtigkeit und Kohlenstoff befreite Luft streicht nun langsam durch den Apparat und führt die geringe Menge von Wasserdampf und Kohlensäure, die noch darin war, in die Apparate A, B, C, wo beide verdichtet werden.

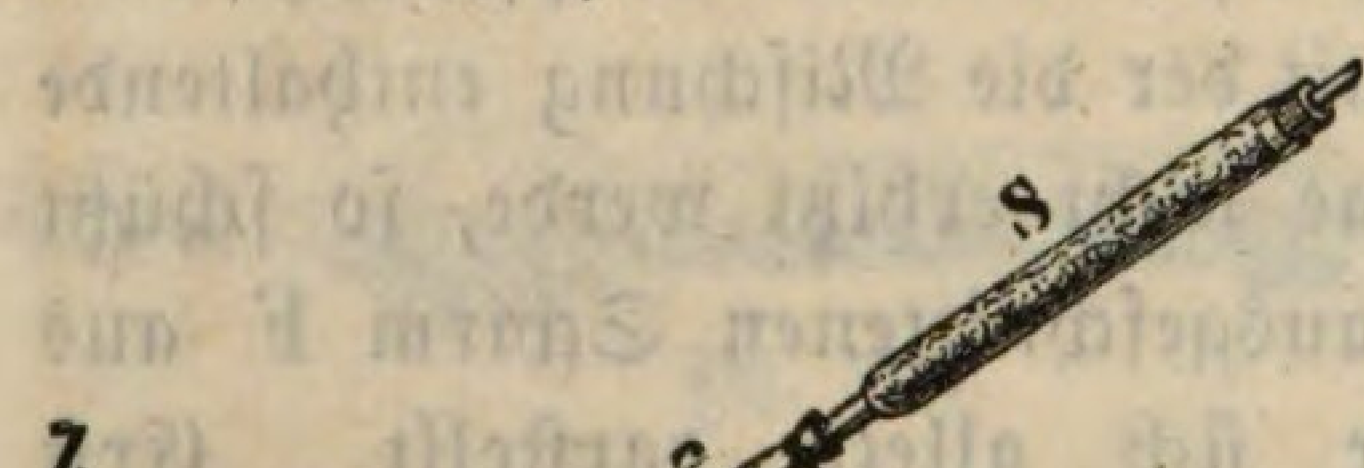


Fig. 599.

Wenn etwa 1 Liter Wasser ausgeflossen ist, bindet man die Apparate los und wägt sie. Aus der erhaltenen Gewichts=menge von Kohlensäure und Wasser berechnet man die Menge von Kohlenstoff und Wasserstoff, die in der organischen Sub=stanz vorhanden war. Da wir den Fall gesetzt haben, der analysirte

Stoff enthalte nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, so wird man seinen Gehalt aus der Differenz finden, indem man nämlich die Summe des Kohlenstoffs und Wasserstoffs vom Gewichte der verbrannten Substanz abzieht.

Oftmals lassen sich die organischen Substanzen nur schwierig vollständig verbrennen, entweder weil sie sich nicht genau mit dem Kupferoxyd mengen lassen, oder weil bei ihrer Zersetzung in der Hitze eine schwer verbrennliche Kohle entsteht, die sich dann oft an die obere Wölbung des Rohrs festsetzt, wo sie nicht mit dem Kupferoxyd in Berührung kommt. In diesem Falle muß man, um der vollständigen Verbrennung gewiß zu sein, gegen das Ende der Arbeit Sauerstoffgas durch das Rohr strömen lassen. Zu diesem Ende bringt man in das hintere Ende des Rohrs ein Gemenge von 2—3 Grammen geschmolzenes und gröblich zerstoßenes chlorsaures Kali mit 15—20 Gr. Kupferoxyd. Darauf füllt man eine Lage von 2—3 Centimeter reines Kupferoxyd, dann folgt die Mischung der zu verbrennenden Substanz mit Kupferoxyd, worauf endlich nochmals reines Kupferoxyd folgt. Der Apparat wird übrigens ganz wie gewöhnlich vorgerichtet. Wenn die organische Substanz vollständig verbrannt ist und das ganze Rohr bis zu der Stelle, wo das chlorsaure Kali beginnt, mit glühenden Kohlen umgeben ist, so legt man vorsichtig ein paar Kohlen an dies Ende, um die Entwickelung des Sauerstoffgases in Gang zu setzen. Die ersten Portionen dieses Gases werden von dem während der Verbrennung reducirten Kupfer verschluckt, und erst wenn dies metallische Kupfer vollständig oxydirt ist, beginnt die Entwickelung von freiem Sauerstoffgas. Von da an muß diese Entwickelung sorgfältig geregelt werden, damit sie nicht zu stürmisch von Statten geht. Wenn noch unverbrannte Kohle im Rohr vorhanden war, so muß sie nun beim Glühen in Sauerstoffgas vollständig verbrennen, die noch entstandene Kohlensäure wird mit dem überschüssig durchgehenden Sauerstoffgase in den Kaliapparat getrieben; der Aspirator wird deshalb unnütz.

Das chlorsaure Kali muß vorher geschmolzen werden, damit man sicher ist, daß es keinen organischen Staub und keine

Feuchtigkeit enthält. Da man bei dieser Verfahrungsweise zu befürchten hat, daß das chlorsaure Kali in Berührung mit dem Kupferoxyde etwas Chlor abgiebt, was im Verbrennungsrohr nicht vollständig zurückgehalten wird, so beugt man diesem Uebelstande dadurch vor, daß man ein etwas längeres Verbrennungsrohr nimmt und vor das Kupferoxyd eine 8—10 Centimeter lange Schicht von Bleiglätte bringt, die beim Rothglühen das Chlor vollständig zurückhält.

Man zieht es bisweilen vor, das zur Entwickelung des Sauerstoffgases bestimmte chlorsaure Kali nicht in dem Verbrennungsrohre selbst zu erhitzen, sondern in einer kleinen Retorte, die mit dem schwanzförmig ausgezogenen Ende des Verbrennungsrohrs durch ein Kautschukrohr verbunden wird.

Wenn auch die meisten Substanzen sich wohl mit Kupferoxyd allein verbrennen lassen, so ist es doch rathsam eine Verbrennung mit Sauerstoffgas zu machen und sich zu versichern, daß bei den vorigen Analysen kein Kohlenstoff unverbrannt geblieben ist. Uebrigens erlangt man auch bald in der Ausführung dieser Analysen solche Leichtigkeit, daß sie einem nicht mehr Mühe machen als die gewöhnlichen.

§ 1212. Soll eine flüssige, aber nicht flüchtige Substanz z. B. ein fettes Oel analysirt werden, so wägt man dasselbe in einem Glasröhrchen, welches an einem Ende verschlossen ist. Nachdem eine 4—5 Centimeter lange Schicht von Kupferoxyd in das Verbrennungsrohr eingefüllt ist, neigt man dasselbe so, daß sich das Oel aus dem Röhrchen auf den Wänden des Verbrennungsrohrs in einer gewissen Ausdehnung ausbreitet, worauf das Rohr vollständig mit Kupferoxyd gefüllt wird. In diesen Fällen zeigt sich häufig, daß die Verbrennung unvollständig bleibt wenn man nur Kupferoxyd und kein Sauerstoffgas anwendet.

Leicht schmelzbare und weiche oder halbflüssige Substanzen dürfen nicht durch Reiben mit dem Kupferoxyde gemengt werden, weil leicht etwas von der Substanz am Stempel oder an der Wand des Mörsers hängen bleiben könnte. Man schmilzt dann eine passende Menge der Substanz in einem kleinen Glasschiffchen, was aus einem der Länge nach gespaltenem Glasrohr besteht.

Sobald dies gewogen ist, bringt man es in das schon etwas mit Kupferoxyd gefüllte Glasrohr. Man erwärmt nun die Stelle, an der sich das Schiffchen mit dem Fett befindet, bis zum Schmelzen des Fettes, was man sich über eine gewisse Strecke an den Röhrenwänden verbreiten läßt, worauf das Rohr mit Kupferoxyd gefüllt wird. Auch in diesem Falle ist es zweckmäßig, am Ende der Verbrennung einen Strom von Sauerstoffgas durchzuleiten.

§ 1213. Flüchtige Flüssigkeiten werden in kleinen vor der Lampe geblasenen Glaskugeln (Fig. 600) gewogen. Schon oben (§ 699) ist die Anfertigung dieser Kugeln und das Verfahren, wie man dieselben füllt (§ 269), beschrieben. Man hat dann wohl zu vermeiden, daß diese Kugeln, wenn



Fig. 600.

sie einmal geöffnet sind, mit dem heißen Kupferoxyde in Berührung kommen, weil die Analyse sonst durch das Entweichen von Dämpfen ungenau werden würde. Man bedient sich in diesem Falle zweier Röhren von ziemlich gleichem Inhalte. Das eine Rohr wird mit frischgeglühtem und noch heißem Kupferoxyd gefüllt; man verschließt es mit einem Kork, worin ein Chlorcalciumrohr luftdicht befestigt ist, um während des Erkaltens nur völlig getrockneter Luft den Eintritt zu gestatten. In das zweite Rohr, worin die eigentliche Verbrennung Statt finden soll, füllt man zuerst eine 4—5 Centimeter lange Schicht von Kupferoxyd, dann die gefüllten Glaskügelchen, deren ausgezogene Spitzen vorher abgebrochen sind; und endlich füllt man das ganze Rohr mit Kupferoxyd, was im ersten Rohr geschützt gegen Anziehen von Feuchtigkeit, völlig erkaltet ist. Man bedient sich zu diesen Analysen zweckmäßig eines gröblich zerstoßenen Kupferoxydes, was mit gerösteten Kupferdrehspänen gemengt ist, weil dies Oxyd, selbst wenn es den inneren Raum des Rohrs vollständig ausfüllt, doch noch locker genug ist, um den gebildeten Gasen freien Durchgang zu gestatten. Die Absorptionsapparate werden wie gewöhnlich vorgerichtet, aber so rasch als möglich, damit die Dämpfe der flüchtigen Substanz nicht zu früh in den Vordertheil des Rohrs gelangen. Dieser wird nun

rasch zum Glühen erhitzt, während die Stelle wo sich die Kugeln befinden, durch Schirme möglichst geschützt werden. Erst wenn eine mehrere Decimeter lange Lage von Kupferoxyd in vollem Glühen ist, nähert man vorsichtig den Kugeln eine glühende Kohle, um die Verbrennung in den gehörigen Gang zu setzen. Die Dämpfe werden nun vollständig verbrannt, wenn sie durch das glühende Kupferoxyd hindurch streichen. Wenn die Gasentwickelung endlich aufhört, umgiebt man noch das ganze Verbrennungsrohr mit glühenden Kohlen, und führt die Verbrennung wie gewöhnlich zu Ende.

Ist die zu verbrennende Substanz sehr flüchtig, siedet sie z. B. bei einer Temperatur unter 50° bei gewöhnlichem Luftdruck, so liefert das bisher beschriebene Verfahren schwerlich noch genügende Resultate. Es läßt sich in diesem Falle kaum vermeiden, daß Dämpfe der Substanz vor der Verbrennung in den vorderen Theil des Rohrs gelangen, ehe dieser zum Glühen erhitzt wurde; diese Dämpfe entgehen also der Verbrennung und machen dadurch die Analyse ungenau. Man verfährt dann folgendermaßen: das Verbrennungsrohr wird an seinem hinteren Ende so ausgezogen, daß in sein weiteres Ende c die Spitze der kleinen Retorte U (Fig. 601) hineinpaßt. Man bedient sich nämlich eines kleinen Glaskölbchens, was an beiden Enden ausgezogen ist, um die zu verbrennende Flüssigkeit aufzunehmen. Das Kölbchen ist bei d gut ausgezogen und geschlossen; am andern Ende ist der Hals etwas länger ausgezogen und wie ein Retortenhals umgebogen; nach geschehener Füllung und Wägung wird der zugeschmolzene Hals in das Verbrennungsrohr gesteckt und mittelst eines Kautschukrohrs luftdicht darauf befestigt. Man legt die gewöhnlichen Absorptionsapparate ein und erhitzt nun das ganze Rohr von vorn nach hinten zum Glühen; nun drückt man die fein ausgezogene und zugeschmolzene Spitze des Retörtchens U schief gegen die innere Wand des Verbrennungsrohrs, so daß sie abbricht. Da bei sehr flüchtigen Stoffen die Dampfbildung wohl zu stürmisch vor



Fig. 601.

sich gehen kann, so muß man, wenn dies zu besorgen ist, die kleine Retorte mit einer Kältemischung umgeben, ehe man die Spitze abbricht. Nachher regulirt man die Verbrennung durch Entfernung der Kältemischung oder durch Annäherung einer Kohle. Ist endlich keine Flüssigkeit in der Glaskugel mehr wahrzunehmen und beginnt die Kalilauge im Apparat zurückzusteigen, so bricht man die zweite Hälfte des Kölbchens d ab, um mittelst der eindringenden atmosphärischen Luft die letzten Reste von Dampf aus der Kugel in das Rohr zu treiben. Endlich bindet man das Retörtchen ab und das Kalirohr S (Fig. 599) an. Endlich läßt man aus dem Aspirator Wasser ausfließen um die Verbrennung wie gewöhnlich zu beendigen.

§ 1214. Wenn ein Gas der Elementar-Analyse unterworfen werden soll, was sich in einer Kältemischung von 20° noch nicht flüssig erhalten und also nicht nach der vorigen Methode analysiren läßt, so verfährt man in folgender Weise:

Enthält das Gas nur Kohlenstoff und Wasserstoff, so kann die Analyse sehr einfach ausgeführt werden. Nachdem der Apparat, wie zur Verbrennung sehr flüchtiger Flüssigkeiten, vorgerichtet und das Verbrennungsrohr in volles Glühen versetzt ist, wird an dieses, mittelst eines Kautschukrohrs, das Leitungsrohr von dem Gasentwickelungsapparate befestigt. Das Gas verbrennt sobald es mit dem glühenden Kupferoxyde in Berührung kommt; Wasserdampf und Kohlensäure werden, wie gewöhnlich absorbirt. Wenn man glaubt, daß eine genügende Menge von Gas verbrannt ist, so bindet man das Leitungsrohr ab, und läßt aus dem Aspirator Wasser abfließen, um die letzten Reste von Gas aus dem Verbrennungsrohr in die Absorptionsapparate zu treiben. Dieser Versuch ergiebt das Gewicht von Kohlenstoff und Wasserstoff, was in dem verbrannten Gase enthalten war; das Gewicht des Gases vor der Verbrennung ist aber nicht bekannt, und findet sich hiebei nur aus der Summe des gefundenen Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

Es ist jedenfalls vorzuziehn, ein genau gemessenes Volum

des Gases zu verbrennen, dessen Dichtigkeit vorher in einem besondern Versuche bestimmt ist, um aus jenem Volum auch das Gewicht des Gases sicher berechnen zu können. Nach diesem Verfahren kann man auch Gase, die Sauerstoff und Stickstoff enthalten der Analyse unterwerfen. Fig. 602 stellt den dazu dienenden Apparat dar. Die Pipette ab von 400—500 Cubik-Centimeter Inhalt endigt nach oben in ein enges Rohr cr, worauf eine Stahlfassung mit dem Hahn r gekittet ist. Das untere Rohr af der Pipette ist in die eine Oeffnung f des gußeisernen Rohrs auf den Hahn R gekittet; von diesem mündet ein Seitenarm bei g. Das Glasrohr gh, an beiden Seiten offen, wird in jene Oeffnung g luftdicht gefaßt und der ganze Apparat an einem senkrecht stehenden Brette unverrückbar befestigt. Der Hahn R ist ein sogenannter Dreiweghahn, d. h. er gestattet in Folge von drei verschiedenen Stellungen drei verschiedene Oeffnungs- oder Abschließungs-Weisen. In den Fig. 603, 604 und 605 sind die Längsdurchschnitte dieses Hahns in den drei Hauptstellungen, die er annehmen kann, dargestellt. In der Stellung von Fig. 603 stehen die beiden Arme bf und gh in Verbindung; in der Stellung von Fig. 604 stehen die beiden Arme bf und gh nicht nur unter einander, sondern auch, durch die Oeffnung t, mit der äußeren Luft in Verbindung; wenn also das Rohr gh mit Quecksilber gefüllt ist, so kann dasselbe bei dieser Stellung durch t ausfließen. Endlich gestattet die Stellung in Fig. 605 die Verbindung zwischen den beiden Armen bf und gh aufzuheben, aber die Verbindung zwischen bf und der äußeren Luft vermittelst

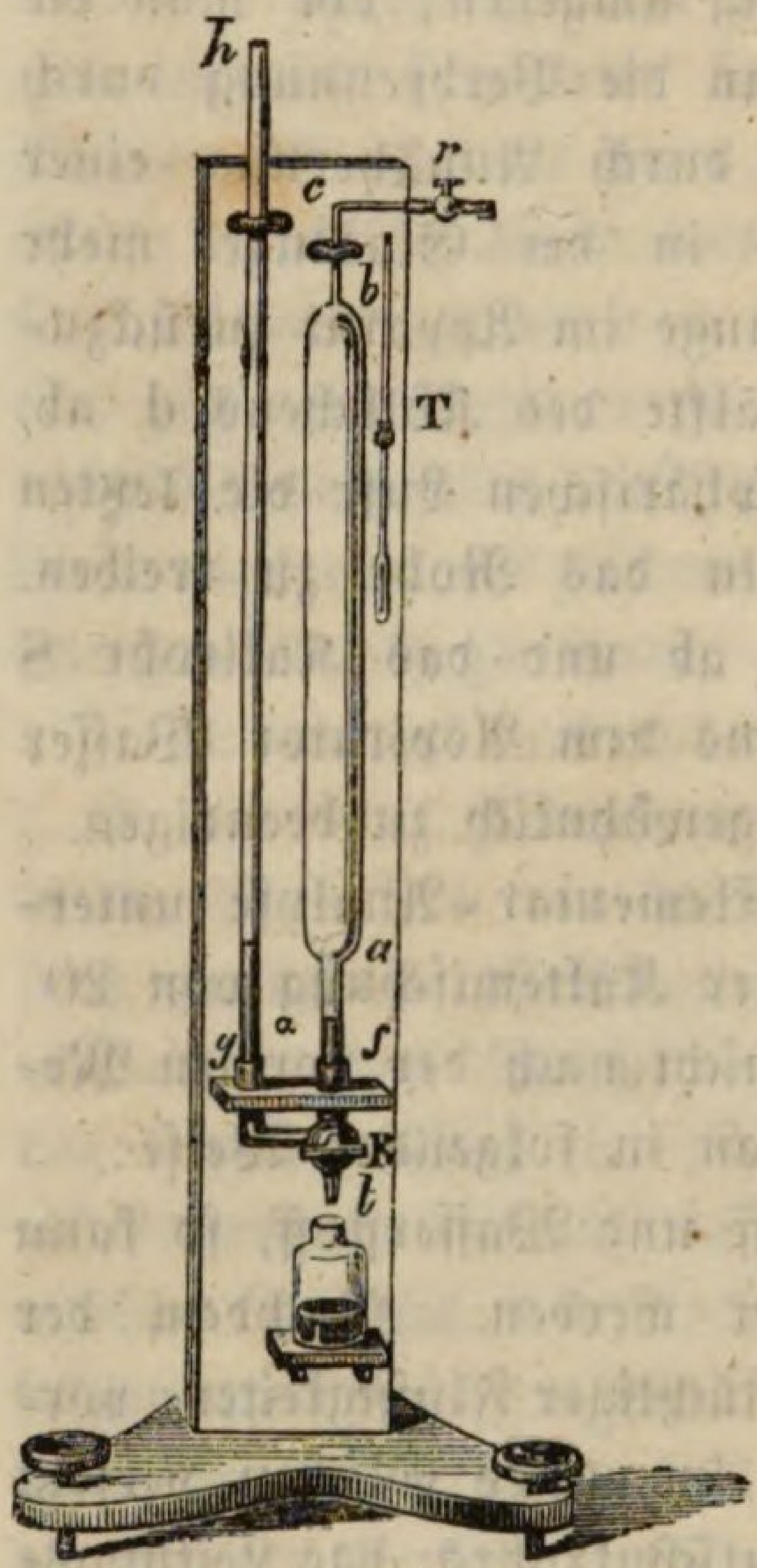


Fig. 602.

der Oeffnung t herstellen; in dieser Stellung kann Quecksilber, was in g h befindlich ist, allein ausfließen.

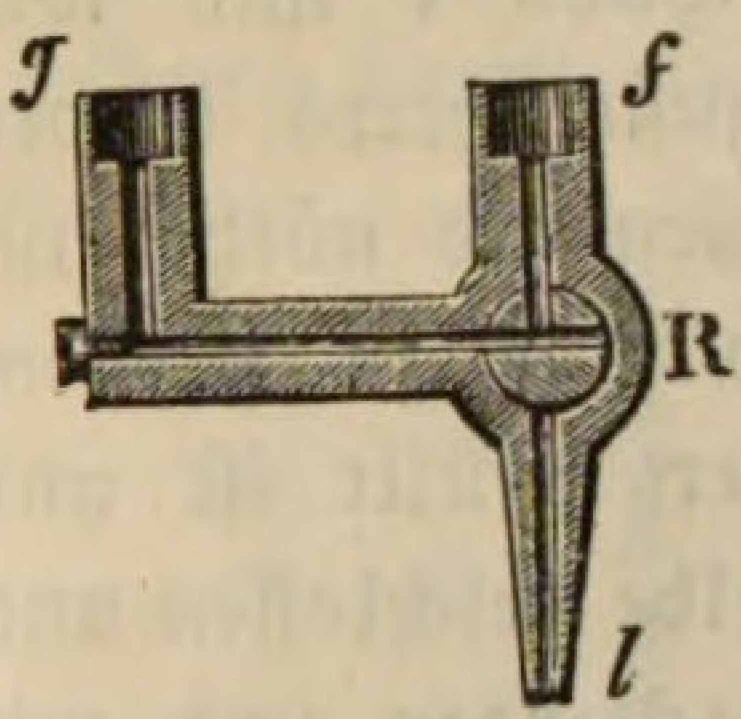


Fig. 603.

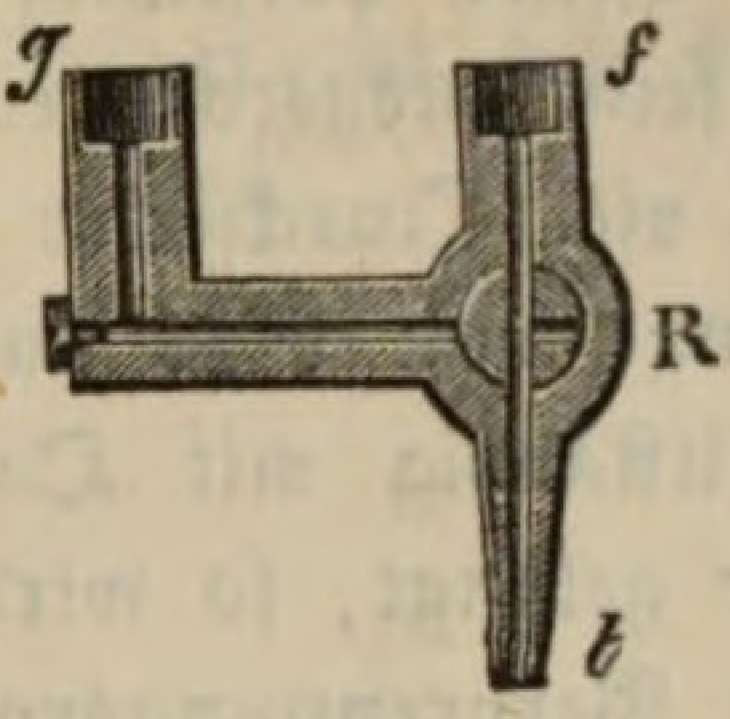


Fig. 604.

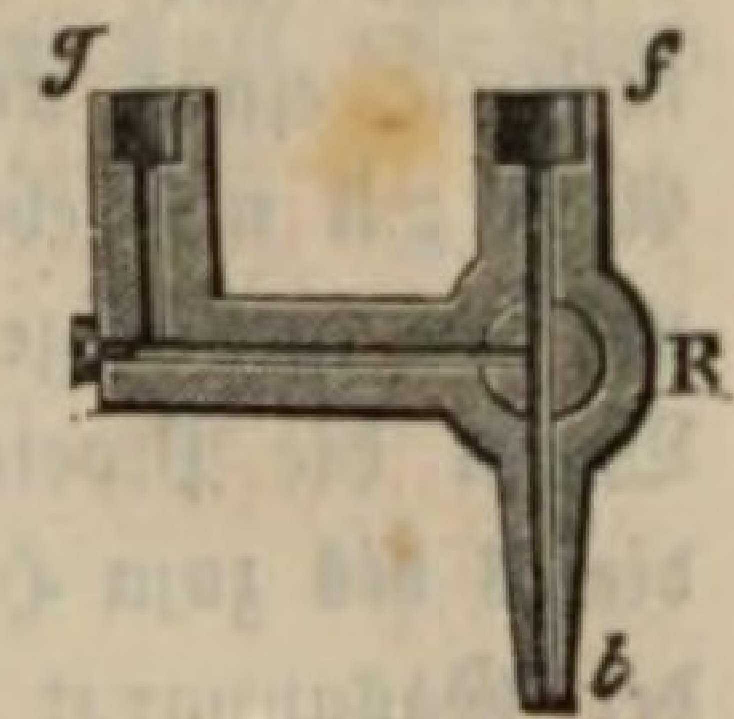


Fig. 605.

Der Hahn R wird nun, wie in Fig. 603 gestellt, der Hahn r wird geöffnet und durch das offne Rohr g h Quecksilber eingegossen, bis dasselbe bei r ausfließt. Dann giebt man dem Hahn R die Stellung von Fig. 605 und fängt das ausfließende Quecksilber auf, um es zu wägen. Man läßt das Quecksilber genau bis zum Striche *a*, der auf dem Rohr a f bemerkt ist, herabsinken und bringt dann den Hahn R in die Stellung von Fig. 603, um den weiteren Ausfluß zu hindern. Aus dem Gewichte des ausgeflossenen Quecksilbers berechnet man den Inhalt der Pipette. Nun wird der Apparat wieder mit Quecksilber gefüllt und die Oeffnung bei r mit dem Leitungsrohr verbunden, wodurch das zu verbrennenden Gas zugeleitet wird. Im Verhältniß wie dies Gas sich entwickelt, läßt man Quecksilber durch t abfließen, so daß endlich die Pipette bis unter den Strich a mit Gas gefüllt wird. Dann wird der Hahn r geschlossen, der Gasentwickelungsapparat ab gebunden, und der Hahn R in die Stellung von Fig. 603 gebracht. Nun wird vorsichtig Quecksilber in das offene Rohr g h gegossen, bis dasselbe genau bei a steht. Man mißt die Differenz h zwischen den Höhen der Säule in den beiden Armen b f und g h. Die Summe aus dieser Höhe und der Barometerhöhe ergiebt den Gesammtdruck unter dem das Gas in der Pipette steht. Das Thermometer T (Fig. 602) giebt seine Temperatur an. Kennt man also die Dichtigkeit des Gases so läßt sich nun sein Gewicht leicht berechnen.

Um das Gas zu verbrennen, setzt man nun die Oeffnung r mittelst eines Kautschukrohrs mit der ausgezogenen Spitze c des

schon rothglühenden Verbrennungsrohrs in Verbindung (Fig. 593), woran die Absorptions-Apparate schon vorher wie gewöhnlich befestigt sind. Man öffnet vorsichtig den Hahn r und läßt mittelst eines unten fein ausgezogenen Eingußtrichters in den Arm g h nur eben so viel Quecksilber einfließen als nöthig ist, um die gehörige Menge von Gas aus r hinaus zu pressen. Wenn die Pipette vollständig mit Quecksilber gefüllt ist und dieses bis zum Hahn r gelangt, so wird derselbe geschlossen und der Gasapparat vom Verbrennungsrohr abgebunden und mit Hülfe des Aspirators die Analyse wie gewöhnlich beendigt.

§ 1215. Nach allen bisher beschriebenen Verfahrungsarten bestimmt man den Kohlenstoff aus dem Gewichte der vom Kali absorbirten Kohlensäure; indessen läßt sich derselbe auch aus dem gemessenen Volum des gebildeten Kohlensäuregases bestimmen. Auf diese Weise sind die ersten genauen Analysen organischer Substanzen gemacht. Die Bestimmung des Wasserstoffs und des Kohlenstoffs erfolgt dann jede für sich. Die Bestimmung des Wasserstoffs geschieht wie gewöhnlich, durch Verbrennung der Substanz mit Kupferoxyd und Auffangen des gebildeten Wassers in einem Rohr mit Chlorcalciumstückchen. Die Bestimmung des Kohlenstoffs wird mittelst des in Fig. 606 dargestellten Apparates ausgeführt. Im Rohr a b ist die Mischung der Substanz mit Kupferoxyd enthalten; im vorderen Theile liegt reines Kupferoxyd. An das Verbrennungsrohr wird mittelst eines Korks ein gekrümmtes Rohr c d c f befestigt, dessen beide senkrechte Schenkel, d e und e f, bis auf den Boden des mit Quecksilber gefüllten Cylinders A B herabreichen. Das Verbrennungsrohr steht also mittelst des gebogenen Rohrs c d e f mit der äußeren Luft in Verbindung. Ueber den Schenkel e f wird ein Cylinder C gestürzt, der nach Cubikcentimetern eingetheilt ist und dessen Wände nach dem Abtrocknen mit Fließpapier noch feucht genug sind, um die Luft in der Glocke mit Feuchtigkeit zu sättigen. Ehe man den Kork c im Verbrennungsrohr befestigt, drückt man den Cylinder C soweit herab, daß nur noch sehr wenig, etwa 50 Cubikcentimeter Luft darin bleiben, wenn dabei das Quecksilber im Cylinder und in

dem ringförmigen Raume zwischen der Wand des äußern und inneren Cylinders in gleichem Niveau steht. Dann wird der Kork c befestigt und man läßt den Apparat ein wenig ruhig stehen, damit er die Temperatur der äußeren Luft annimmt.

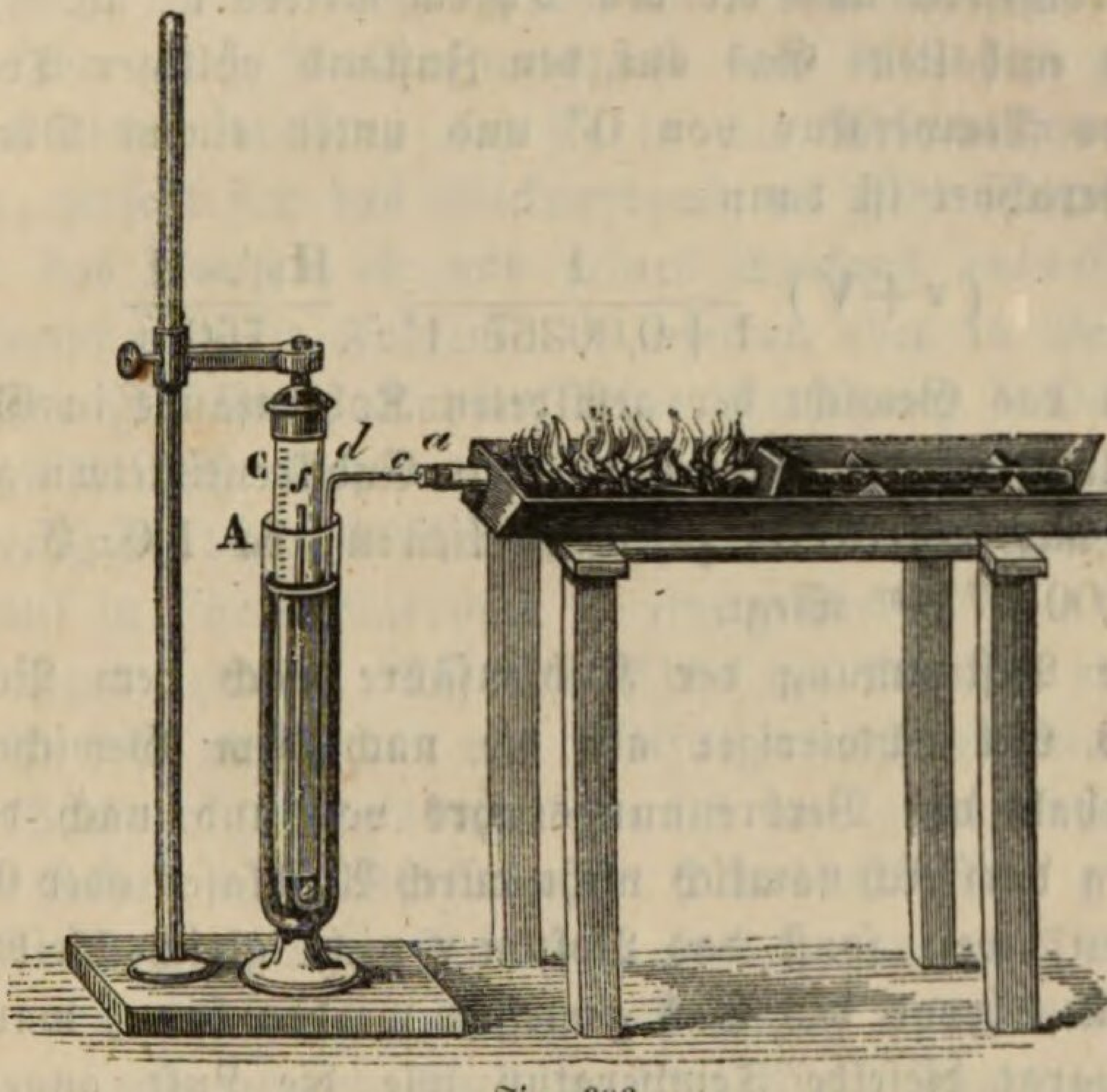


Fig. 606.

Man bemerkt den Stand t des Thermometers und die Höhe H_0 des Barometers. Wir wollen nun mit v das Luftvolum bezeichnen, welches sich im Verbrennungsrohr und im Leitungsrohr cdef befindet, mit f die Spannkraft des Wassers bei der Temperatur t; dann ist das im Apparat befindliche Volum von trockner Luft bei 0° und unter einem Drucke von 0,760 Millim. =

$$(v + 50) \frac{1}{1 + 0,00367 . t} \cdot \frac{H_0 - f}{760} .$$

Man schreitet nun zur Verbrennung der organischen Substanz. In dem Maße, als sich die Kohlensäure entwickelt, hebt man den Cylinder C, so daß das Quecksilber innen und außen ziemlich gleich bleibt. Wenn die Verbrennung beendigt ist, so nimmt man alle Kohlen fort, und läßt den Apparat bis zur Temperatur der umgebenden Luft t′ abkühlen. Man stellt dann

die inneren Cylinder genau so hoch, daß das Quecksilber außen und innen im gleichen Niveau steht, und gießt nöthigenfalls noch die dazu erforderliche Menge von Quecksilber nach. Man liest nun das Volum V des Gases im Cylinder C, die Höhe H_0' des Barometers und die des Thermometers t' ab. Das im Apparat enthaltene Gas auf den Zustand völliger Trockenheit bei einer Temperatur von 0° und unter einem Drucke von 760^mm berechnet ist dann:

$$(v+V)\ \frac{1}{1+0{,}00367\,.\,t'}\cdot\frac{H_0'-f'}{760}.$$

Um das Gewicht der gebildeten Kohlensäure in Grammen zu erhalten, braucht man nur ihr in Cubikcentimetern gegebenes Volum mit 0,0019774 zu multipliciren, da 1 C. C. Kohlensäure 0,0019774^gr wiegt.

Die Bestimmung der Kohlensäure nach dem Volum ist übrigens viel schwieriger als die nach dem Gewichte. Der Rauminhalt des Verbrennungsrohrs vor und nach der Verbrennung darf sich nämlich nicht durch Aufblasen oder Einsinken verändern, weil sonst das Volum v nicht gleich bleibt. Auch muß man, bevor das Gas gemessen werden kann, warten, bis der Apparat dieselbe Temperatur wie die Luft angenommen hat, was oft lange Zeit erfordert. Endlich darf man sich hiebei nur eines sehr dichten und festen Kupferoxydes bedienen, weil das fein zertheilte und schwach geglühte Kupferoxyd bei Gegenwart von Feuchtigkeit leicht Kohlensäure anzieht, sobald es kalt geworden ist. Man hat in Folge jener Schwierigkeiten jenes Verfahren anfgegeben, wenn es auch in den Händen eines geübten Analytikers genaue Resultate giebt.

§ 1216. Wenn die organische Substanz Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff zugleich enthält, so erfordert die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs einige besondere Vorsichtsmaßregeln. Ein Theil des Stickstoffs wird bei diesen Verbrennungen durch Kupferoxyd frei als Stickgas ausgeschieden und schadet deshalb bei der Bestimmung der übrigen Stoffe nichts: aber ein andrer Theil des Stickstoffs wird in Stickstoxydgas verwandelt, was mit dem Sauerstoff der Luft

salpetrige Säure bildet. Da diese salpetrigen Dämpfe sich zum Theil im Chlorcalciumrohr, zum Theil im Kaliapparat verdichten und die Analyse ungenau machen würden, so vermeidet man diesen Uebelstand dadurch, daß man in das vorderste Ende des Rohrs eine 2 Decimeter lange Schicht von metallischem Kupfer bringt. Indem die Verbrennungsgase nun über das glühende Kupfer streichen müssen, ehe sie in die Absorptionsapparate gelangen, zersetzt sich das Stickoxydgas; es giebt seinen Sauerstoff an das Kupfer ab und reines Stickgas entweicht; der Wasserdampf und die Kohlensäure erleiden aber in Berührung mit diesem glühenden Kupfer keine Zersetzung. Das hiezu dienende metallische Kupfer erhält man auf die Weise, daß man Kupferdrehspäne durch Glühen an freier Luft oberflächlich oxydirt und darauf in einem Glasrohre in einem Strome von trocknem Wasserstoffgas reducirt. Die Oberfläche des Metalls bleibt auf diese Weise sehr porös und viel wirksamer als Reduktionsmittel für das Stickoxydgas, als wenn sie fest und glatt wäre.

Ein Gehalt einer Substanz an Schwefel bedingt noch eine andere Modification in der Einrichtung des Apparates. Da nämlich der Schwefel in der organischen Substanz beim Glühen mit Kupferoxyd zum großen Theil zu schwefliger Säure verbrannt und dann im Kaliapparat absorbirt würde, so müßte die Bestimmung des Kohlenstoffs dadurch ungenau werden. Wenn man aber in das vordere Ende des Verbrennungsrohrs eine $0{,}2^{m}$ lange Schicht von Bleiglätte bringt, so wird von dieser bei Glühhitze alle schweflige Säure vollständig absorbirt, falls das Gas nicht zu stürmisch durchstreicht.

Auch bei der Verbrennung von chlor-, brom- und jodhaltigen Stoffen ist es nöthig, eine Lage von Bleioxyd vorn im Verbrennungsrohr anzubringen, weil sonst das entstandene flüchtige Chlorür, Bromür oder Jodür von Kupfer in das Chlorcalciumrohr dringen und sich dort verdichten würde, wodurch die Bestimmung des Wasserstoffs unrichtig würde. Die rothglühende Glätte zersetzt aber diese Dämpfe und hält sie vollständig zurück. Die Verbindungen der organischen Säuren mit anorganischen Basen verlangen noch besondere Vorsichtsmaßregeln,

wenn nach der Verbrennung kohlensaure Salze zurückbleiben, die sich in der Hitze unvollständig zersetzen. Bei der Verbrennung solcher Salze der Alkalien und der alkalischen Erden kann man weder annehmen, daß sie alle Kohlensäure verloren hätten, noch daß sie gänzlich als neutrale kohlensaure Salze zurückgeblieben wären, weil die kohlensauren Alkalien in Berührung mit Kupferoxyd, mit der Kieselsäure des Glases, mit dem reducirten Kupfer, und vorzüglich mit den etwa im Kupferoxyd enthaltenen unorganischen Säuren, Chlor u. s. w. leicht einen Theil ihrer Kohlensäure verlieren können. Die Kohlensäure wird vollständig ausgetrieben, wenn man statt des Kupferoxydes chromsaures Bleioxyd anwendet, und vorzüglich wenn man diesem noch etwas saures chromsaures Kali zusetzt. Im Uebrigen wird dann eine solche Verbrennung wie gewöhnlich ausgeführt.

Bestimmung des Stickstoffs.

§ 1217. Um den Gehalt an Stickstoff in organischen Körpern zu bestimmen, dient das oben (§ 108) bei den salpetersauren Salzen angegebene Verfahren. Man wählt hiezu ein Verbrennungsrohr fa (Fig. 607), was an einem Ende geschlossen und etwa 0,8m lang ist. Auf den Boden des Rohrs thut man etwa 20 Gr. doppeltkohlensaures Natron ab; darüber eine 5–6 Centimeter lange Schicht bc von

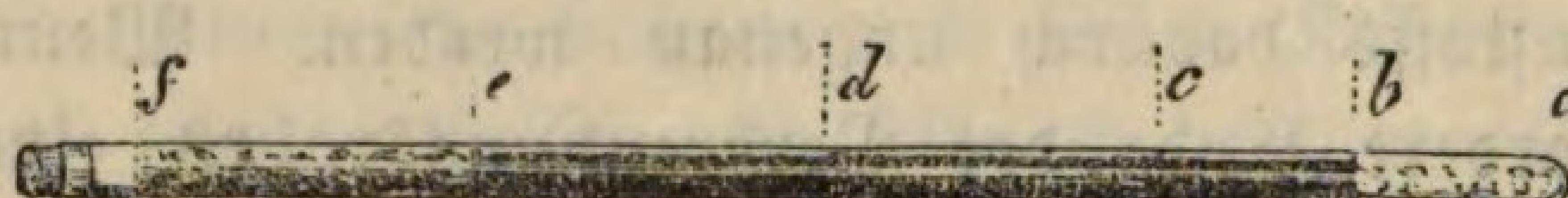


Fig. 507.

reinem Kupferoxyd; dann das Gemenge cd von der Substanz mit Kupferoxyd, worauf eine Lage de von 0,2m Länge von reinem Kupferoxyd folgt. Auf dieses füllt man 0,2m lang eine Schicht ef von metallischem Kupfer, wozu man Kupferdrehspäne wählt, die man zuerst an der Luft oberflächlich verbrannt und darauf in Wasserstoffgas reducirt hat. Wenn das Rohr gefüllt im Verbrennungsofen liegt (Fig. 608), so befestigt man in seiner Oeffnung mittelst eines Korks ein Glasrohr, was man durch ein Kautschukrohr mit der Oeffnung r einer kleinen Luftpumpe P in Verbindung setzt. An die zweite Oeffnung d wird

das Glasrohr def befestigt, dessen vertikaler Arm ef etwa 0,8^m lang ist. Das äußerste umgebogene Ende dieses Rohrs taucht in die kleine Quecksilberwanne B. Zuerst muß der Apparat luftleer gemacht werden: hiezu wird der Apparat zuerst möglichst luftleer gepumpt, dabei schließt man den Hahn s, um sich zu

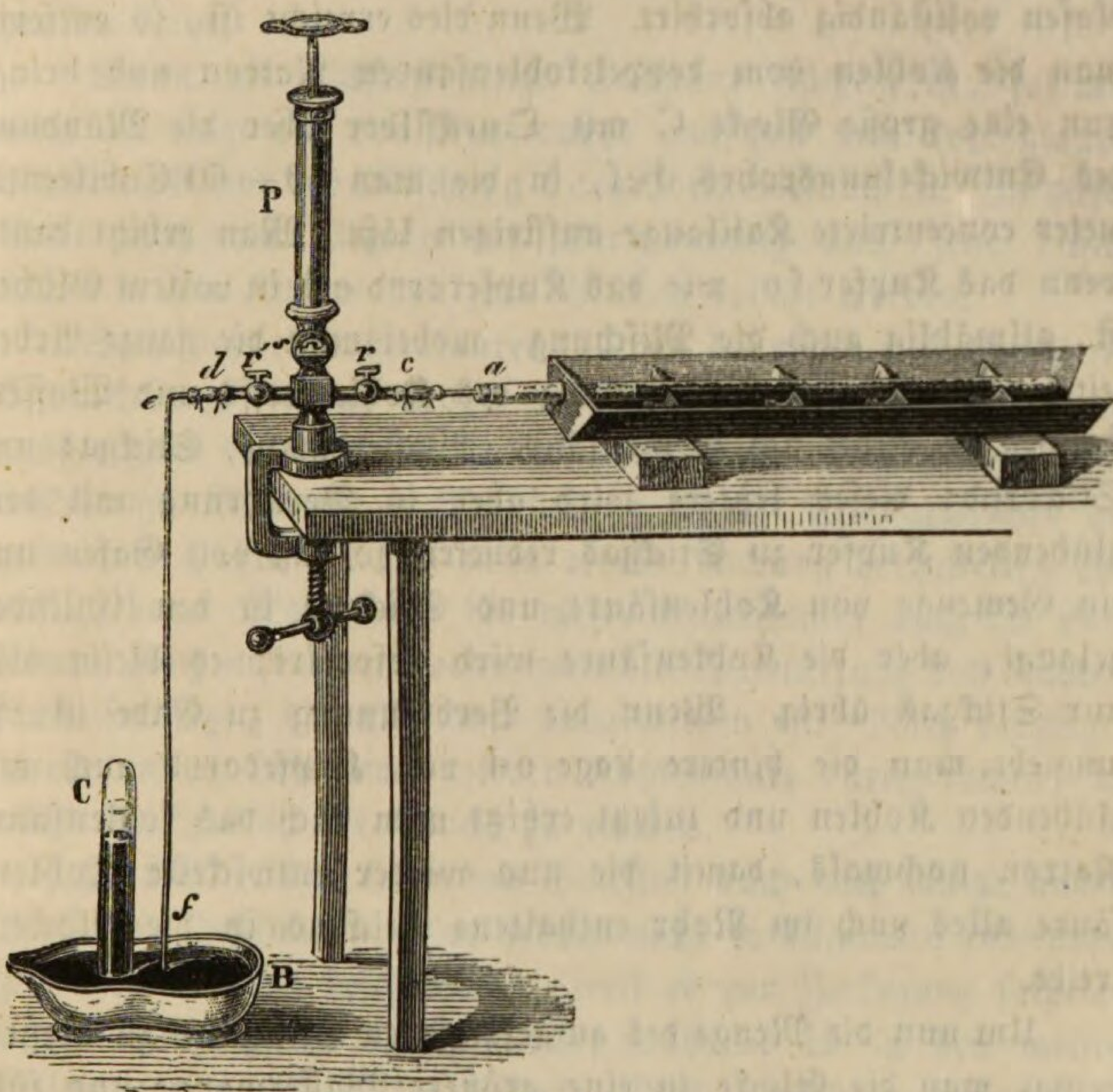


Fig. 608.

überzeugen, daß der Apparat dicht hält und keine Luft einsaugt. Die im Rohr ef gehobene Quecksilbersäule muß ruhig stehen bleiben. Man nähert dann dem Ende des Rohrs, worin sich das doppeltkohlensaure Natron befindet, einige Kohlen und treibt so mit der sich nun entwickelnden Kohlensäure den letzten Rest von Luft aus dem Rohr. Sobald die Entwickelung dieses Gases über Quecksilber beginnt, umgiebt man den vorderen Theil des Rohrs mit glühenden Kohlen, sowohl da, wo das metallische Kupfer liegt, als auch einige Centimeter weit, wo das reine

Kupferoxyd liegt, darauf überzeugt man sich, ob das entwickelte Gas reine Kohlensäure ist. Es genügt hiezu, das Gas in einem kleinen mit Quecksilber gefüllten Cylinder aufzufangen, in dessen oberes Ende man ein wenig Kalilauge aufsteigen läßt; sobald sich reine Kohlensäure entwickelt, werden die aufsteigenden Gasblasen vollständig absorbirt. Wenn dies erreicht ist, so entfernt man die Kohlen vom doppeltkohlensauren Natron und bringt nun eine große Glocke C mit Quecksilber über die Mündung des Entwickelungsrohrs def, in die man 50—60 Cubikcentimeter concentrirte Kalilauge aufsteigen läßt. Man erhitzt dann, wenn das Kupfer fe, wie das Kupferoxyd ed in vollem Glühen ist, allmählig auch die Mischung, wobei man die ganze Arbeit leitet, wie bei der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs. Es bildet sich Kohlensäure, Wasserdampf, Stickgas und Stickoxyd; dieses letztere wird aber in Berührung mit dem glühenden Kupfer zu Stickgas reducirt; so daß von Gasen nur ein Gemenge von Kohlensäure und Stickgas in den Cylinder gelangt, aber die Kohlensäure wird absorbirt; es bleibt also nur Stickgas übrig. Wenn die Verbrennung zu Ende ist, so umgiebt man die hintere Lage cd von Kupferoxyd auch mit glühenden Kohlen und zuletzt erhitzt man auch das kohlensaure Natron nochmals, damit die nun wieder entwickelte Kohlensäure alles noch im Rohr enthaltene Stickgas in die Glocke C treibt.

Um nun die Menge des aufgefangenen Stickgases zu messen, bringt man die Glocke in eine größere Wasserwanne und füllt das Gas in einen kleineren genau auf Cubikcentimetern eingetheilten Cylinder, den man durch einen Halter senkrecht hält und endlich so einstellt, daß das Wasser innerhalb und außerhalb gleiches Niveau hat. Wenn das Gas die Temperatur der Umgebung angenommen hat, so ließt man sein Volum V, die Temperatur t und die Barometerhöhe H_0 ab, das Gewicht des erhaltenen Stickgases ist dann:

$$0{,}0012562^{gr} \, . \, V \, . \, \frac{1}{1+0{,}00367 \, . \, t} \, . \, \frac{H_0 - f}{760} \, .$$

Man muß sich nun überzeugen, daß dem Stickgase kein

Stickoxydgas beigemengt ist. Hiezu läßt man nur etwas Luft in den Cylinder emporsteigen; wenn das Gas auch nur eine etwas bemerkliche Menge von Stickoxydgas enthält, so röthet es sich im ersten Augenblick. Wir werden später noch darauf zurück kommen, wie man das Stickgas genauer messen und prüfen kann.

Wenn die stickstoffhaltige Substanz flüchtig ist, so muß man die Lage cb von Kupferoxyd zwischen dem kohlensauren Natron ab und der Mischung dc gehörig verlängern. In diesem Falle muß vor Beginn der Verbrennung auch jene hintere Lage cb von Kupferoxyd zum Glühen erhitzt werden.

Statt doppelt kohlensaures Natron behufs der Kohlensäure-Entwickelung in das Rohr zu bringen, kann man auch das ausgezogene Ende dieses Rohrs mit einem Kohlensäure-Entwickelungs-Apparate in Verbindung setzen. Ein dazwischen angebrachter Hahn gestattet dann die Verbindung herzustellen oder aufzuheben. Man kann bei dieser Einrichtung auch die Luftpumpe ganz entbehren, wenn man die Entwickelung von Kohlensäure fortsetzt, bis alle Luft ausgetrieben ist. Nach beendigter Verbrennung läßt man wieder Kohlensäure durchströmen, um alles Stickgas in die Glocke zu treiben.

§ 1218. Man kann den Stickstoff auch nach einem andern Verfahren bestimmen, was jedoch nicht so allgemein anwendbar ist, als das eben beschriebene, weil es zur Zerlegung salpetersaurer Salze nicht dienen kann, während es in den meisten Fällen genaue Resultate liefert. Dies Verfahren gründet sich darauf, daß die Verbindungen des Stickstoffs, mit Ausnahme der Salpetersäure und der salpetrigen Säure, beim Glühen mit den Hydraten der Alkalien, ihren Stickstoff in Form von Ammoniak verlieren. Das entwickelte Ammoniakgas wird in Salzsäure aufgefangen und als Ammoniumplatinchlorid bestimmt. Zur Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanz bedient man sich eines Gemenges von Natronhydrat und Kalkhydrat; um dies darzustellen, löscht man gebrannten Kalk in einer Natronlauge, die etwa halb soviel reines Natron enthält, als man Aetzkalk genommen hat. Man reibt die Masse gut durcheinander, trocknet

und glüht sie in einem irdenen Tiegel. Darauf wird sie von neuem gepulvert und in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt. Wir werden diese Mischung künftig nur Natronkalk nennen.

Eine genau gewogene Menge der organischen Substanz wird mit einer gewissen Menge Natronkalk gemengt und in ein Verbrennungsrohr abc (Fig. 609) gefüllt, wie bei der Verbrennung mit Kupferoxyd. Das Rohr wird dann mit reinem Natronkalk so weit gefüllt, daß nach einigem Aufklopfen im Rohr noch ein kleiner Längskanal frei bleibt, um den entwickelten Gasen freien Abzug zu gestatten. An die Mündung dieses Rohrs wird ein Kugelapparat mit mäßig starker Salzsäure vorgelegt. Man umgiebt das Rohr allmählig mit glühenden Kohlen, wie bei der gewöhnlichen Verbrennung organischer Substanzen; das Ammoniak, was sich erzeugt, wird von der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Sobald die Zersetzung beendigt ist, bricht man die Spitze des Verbrennungsrohrs ab, und läßt alles noch etwa im Rohr enthaltene Ammoniak, mittelst Durchsaugen von Luft, in den Kugelapparat zur Säure gelangen. Endlich bindet man den Absorptionsapparat los, leert die Säure in eine Porcellanschaale aus und spült den Kugelapparat mehrmals mit einer Mischung von Alkohol und Aether aus; zu den in der Porcellanschaale vereinigten Flüssigkeiten setzt man überschüssiges Platinchlorid und dampft nun im Wasserbade zur Trockne ab. Den Rückstand nimmt man in einer Mischung von Alkohol und Aether auf, wodurch alles überschüssige Platinchlorid gelöst wird, während das Doppelchlorid von Ammonium und Platin ungelöst bleibt. Dieses wird auf einem bei 100° C getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, mit Aether und Alkohol ausgewaschen und bei 100° C getrocknet. 1 Gr. Ammoniumplatinchlorid enthält 0,06349[gr] Stickstoff.

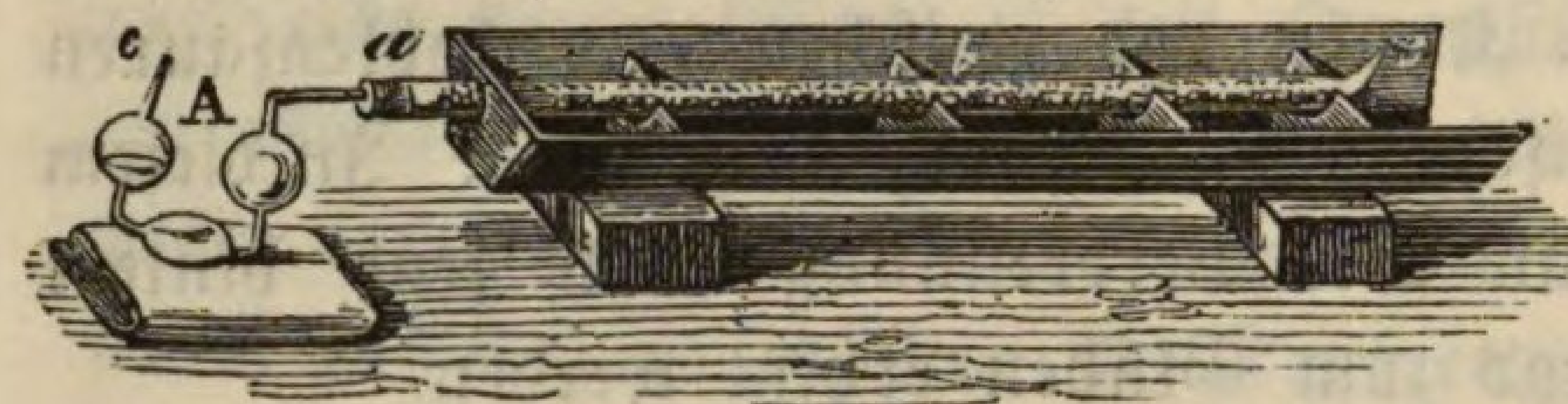


Fig 609.

Rascher, aber doch sehr genau, läßt sich diese Bestimmung des Stickstoffs auf folgende Weise ausführen: Man bringt in den Kugelapparat 10 Cubik. Centimeter verdünnte Schwefel=

säure, von der man weiß, daß 100 Cub. Centim. von 2,12gr trocknem Ammoniak, die 1,75gr Stickstoff entsprechen, gerade genau gesättigt werden. Die Zersetzung mit Natronkalk wird auf die gewöhnliche Art ausgeführt; das Ammoniak löst sich in der Schwefelsäure auf und sättigt sie theilweise. Wenn man nach vollendeter Zersetzung bestimmt, wieviel die Säure nun noch zur vollständigen Sättigung bedarf, so ergiebt sich auch wieviel Ammoniak und folglich, wie viel Sauerstoff bei den Zersetzungen ausgeschieden ist. Die erforderliche Säure erhält man durch Mischung von 61,25gr reiner concentrirter Schwefelsäure mit einem Liter Wasser.

Um zu bestimmen, wie viel Säure von dem entwickelten Ammoniak gesättigt und wieviel noch zu sättigen ist, bedient man sich einer Auflösung von Kalk in Zuckerwasser, worin sich der Kalk viel reichlicher auflöst, als in reinem Wasser. In gut verschlossenen Gefäßen läßt sich diese Flüssigkeit unverändert recht gut aufbewahren. Durch eine vorläufige Bestimmung ermittelt man, wie viel Cub. Centim. Kalkzuckerwasser erforderlich sind, um 10 Cub. Centim. der Normalsäure zu sättigen. Um dies auszuführen, schüttet man 10 Cub. Centim. Normalsäure in einen Cylinder und färbt sie mit ein wenig Lakmustinktur; darauf läßt man aus der graduirten Bürette Kalkzuckerwasser zufließen, bis die Flüssigkeit blau ist. Man notirt die Anzahl N der verbrauchten Theilstriche. Um eine große Genauigkeit zu erlangen, muß das Kalkzuckerwasser hinlänglich verdünnt sein, so daß jene 10 Cub. Centim. Säure gegen 100 Theilstriche desselben zur Neutralisation erfordern. Man schreitet nun zur Sättigung der bei der Analyse schon theilweise vom gebildeten Ammoniak gesättigten Säure. Gesetzt es wären jetzt nur n Abtheilungen der Bürette voll Kalkzuckerwasser verbraucht, um alle Säure zu neutralisiren, so ist $\frac{n}{N} . 0{,}212^{gr}$ die Menge des absorbirten Ammoniaks und $\frac{n}{N} . 0{,}175^{gr}$ die entsprechende Menge Stickstoff.

Bestimmung des Schwefels.

§ 1219. Die Bestimmung des Schwefelgehalts in organischen Substanzen bietet oft ziemlich große Schwierigkeiten dar. Bei einigen Stoffen genügt es, sie mit kochender concentrirter Salpetersänre zu zerstören und so den Schwefel in Schwefelsäure zu verwandeln, der dann aus der Lösung mit Chlorbaryum gefällt wird. Aber viele organische Stoffe widerstehen entweder der oxydirenden Wirkung der Salpetersäure, oder sie verflüchtigen sich zu leicht.

Wenn die organische Substanz nicht flüchtig ist, so mischt man sie mit ihrem 20—25fachen Gewichte eines Gemenges von Salpeter und kohlensaurem Natron, und trägt diese Mischung in kleinen Portionen in einen Platintiegel ein, der vorher auf der Lampe zum Glühen erhitzt ist. Gewöhnlich entsteht bei jedem Eintragen eine kleine Verpuffung, die indessen keinen Verlust veranlaßt, wenn man nur jedes Mal den Deckel auflegt. Man löst endlich die alkalische Masse in Wasser auf, säuert schwach an mit Chlorwasserstoffsäure und fällt dann die Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

Ist die Substanz flüchtig, so verfährt man in folgender Weise, die übrigens für alle Fälle am geeignetsten ist: man verbrennt die Substanz mit Kupferoxyd, ganz als ob es sich um eine Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs handelte, aber man befestigt im Kork des Verbrennungsrohrs nur einen Kaliapparat (Fig. 610). Der meiste Schwefel entweicht in Form von schwefliger und von Schwefelsäure, die sich im Kali lösen. Ein Theil des Schwefels bleibt aber jedenfalls im Verbrennungsrohr als Schwefelkupfer und schwefelsaures Kupferoxyd zurück. Nach dem Erkalten wird das Rohr außen gereinigt, dann zerschlagen und mit dem Kupferoxyde als Pulver mit scharfer Kalilauge in einem Kolben ausgekocht. Dadurch wird dem Kupfer aller Schwefel und alle

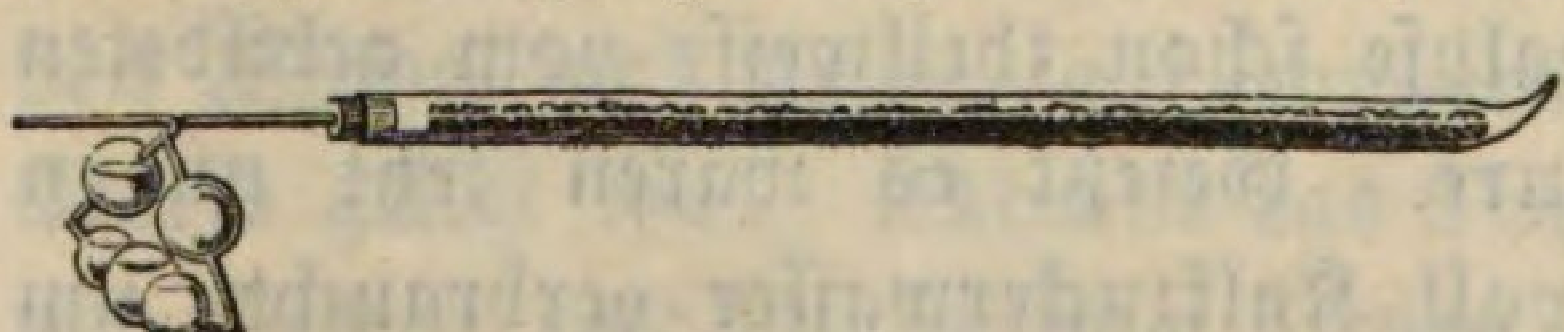


Fig. 610.

Schwefelsäure entzogen. Man filtrirt und vereinigt die Schwefelsäure mit dem Inhalte des Kugelapparates, bringt das Ganze zum Sieden und leitet einen Strom von Chlorgas hinein; dadurch wird aller Schwefel der Lösung in Schwefelsäure verwandelt. Nachdem man die Lösung mit Chlorwasserstoff angesäuert hat, fällt man die Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

Bestimmung des Phosphors.

§ 1220. Wenn die organische Substanz nicht flüchtig ist, so mengt man sie mit ihrem 20—25fachen Gewichte eines Gemenges von kohlensaurem Natron mit Salpeter und trägt dieses Gemisch in kleinen Portionen in einen glühenden Platintiegel ein. Man löst die zersetzte Masse in Wasser auf, säuert sie mit Chlorwasserstoff an und setzt dann die Auflösung von 1 Gr. reinem Eisen in heißem Königswasser hinzu. Endlich fällt man mit Ammoniak im Ueberschuß alles Eisenoxyd und, mit diesem verbunden, alle Phosphorsäure, die durch die Oxydation der phosphorhaltigen Substanz gebildet ist. Zieht man vom Gewichte des erhaltenen Niederschlags das Gewicht des reinen Eisenoxydes ab, was aus 1 Gr. Eisen erhalten wird, so ergiebt sich aus dem Ueberschusse die Menge der Phosphorsäure und daraus die des Phosphors.

Wenn die Substanz flüchtig ist, so zersetzt man sie mit kohlensaurem Natron in einem Verbrennungsrohr. Man löst dann in Wasser auf und beendigt die Analyse wie vorher.

Bestimmung des Chlors, des Broms und des Jods.

§ 1221. Man hat zwar bisher keine natürlich vorkommenden organischen Stoffe gefunden, die Chlor, Brom oder Jod in ihren Elementen enthalten, aber sehr häufig hat man in künstlich dargestellten Verwandlungsprodukten den Gehalt an diesen Elementen zu bestimmen. Um dies auszuführen braucht man die Substanz nur mit gebranntem Kalk in einem Verbrennungsrohr zu glühen.

Den dazu nöthigen reinen Aetzkalk kann man auf die Weise erhalten, daß man gewöhnlichen Aetzkalk mit Wasser löscht und mit Wasser auswäscht, bis die Chlormetalle, mit denen er beim Brennen verunreinigt ist, entfernt sind, worauf man das Kalkhydrat zum Rothglühen erhitzt, um das Hydratwasser zu entfernen. Man bewahrt diesen Kalk in gut verschlossenen Flaschen auf.

Wenn die organische Substanz fest und nicht flüchtig ist, so mischt man sie mit einer passenden Menge Aetzkalk, füllt dies in ein Verbrennungsrohr, worauf man noch eine Lage reinen Aetzkalk darauf bringt. Ist der Stoff aber flüssig und flüchtig, so muß man denselben in Glaskugeln abwägen, die man dann, nachdem man die ausgezogene Spitze abgebrochen hat, auf den Boden des Rohrs fallen läßt, worauf das Rohr mit Kalk gefüllt wird. Bei der Zersetzung der Sustanz in der Hitze sind dieselben Vorsichtsmaßregeln zu beobachten, wie bei der Verbrennung mit Kupferoxyd. Chlor, Brom oder Jod bleiben mit Calcium verbunden zurück. Nach beendigter Zersetzung leert man den Inhalt des Rohrs in einen Kolben aus, thut die Bruchstücke des Rohrs dazu und setzt verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis alles gelöst ist. Man filtrirt dann die Flüssigkeit und fällt sie mit salpetersaurem Silberoxyd. Um das gefällte Chlor-, Brom- oder Jodsilber zu sammeln und zu waschen, verfährt man, wie wir es schon oben (§ 1131) angegeben haben.

Die Bestimmung des Jods bietet indessen einige Schwierigkeiten dar. Es bildet sich nämlich leicht etwas jodsaurer Kalk; um jeder dadurch veranlaßten Ungenauigkeit vorzubeugen, leitet man durch die mit salpetersaurem Silberoxyd versetzte Flüssigkeit einen Strom von schwefliger Säure.

Bestimmung des Sauerstoffs.

§ 1222. Die Menge des Sauerstoffs in einer organischen Substanz wird stets aus dem Verluste bestimmt, da man kein genaues Verfahren kennt, um den Sauerstoff direkt zu bestimmen. Daraus geht denn hervor, daß man mit größter Sorgfalt alle

übrigen Elemente bestimmen muß. Denn jeder Fehler in der Bestimmung eines Elementes macht das Resultat nicht nur in Bezug auf dieses unrichtig, sondern auch die Bestimmung des Sauerstoffs aus dem Verluste muß dadurch falsch werden.

Die Bestimmung der chemischen Formel eines organischen Stoffes.

§ 1223. Die Elementar-Analyse eines organischen Stoffes ergiebt das relative Gewichtsverhältniß, nach dem die Elemente in dem Stoffe mit einander verbunden sind. Wir können danach allerdings berechnen, wie viel Aequivalente des einen Elementes auf eine bestimmte Anzahl von Aequivalenten eines andern Elementes in dem Stoffe vorhanden sein müssen; aber wir können dann noch nicht entscheiden, ob das berechnete Verhältniß zwischen der Anzahl von Aequivalenten der verschiedenen Elemente gerade einfach genommen einem Aequivalente des analysirten Stoffes entspricht, oder ob irgend ein Vielfaches von jenem Zahlenverhältnisse ein Aequivalent des Stoffes ausdrückt.

Es bleibt also zweifelhaft, welche von den vielen Formeln, die sich alle aus derselben procentischen Zusammensetzung berechnen lassen, die wahre Formel für ein Aequivalent des Körpers ist. Vor allem ist es nun die Betrachtung der verschiedenen Verbindungen, welche die organische Substanz mit unorganischen Stoffen eingehen kann, oder auch die Untersuchung der neuen organischen Verbindungen, welche aus der Substanz unter dem Einflusse verschiedener chemischer oder physikalischer Agentien hervorgehn, worauf sich der Chemiker stützt, um die wahre Formel eines Stoffes festzustellen. Erst wenn der Stoff von allen Seiten untersucht, durch zahlreiche Verbindungen verfolgt ist, und eine und dieselbe Formel mit den Resultaten sämmtlicher Versuche im Einklange steht, darf man die aufgestellte Formel und folglich das angenommene Aequivalent der Substanz als einiger Maaßen sicher begründet betrachten. So darf es uns dann nicht wundern, daß die Chemiker sich in der neueren

Zeit so häufig genöthigt sehen, die bisher angenommenen Formeln organischer Verbindungen zu verwerfen und durch neue zu ersetzen, weil neue Entdeckungen oder neue Zersetzungserscheinungen mit den bisher angenommenen Formeln nicht zu vereinigen sind und somit diese früheren Formeln nicht mehr die frühere Wahrscheinlichkeit für sich haben.

Bei der großen Verschiedenheit der organischen Stoffe ist es nicht möglich allgemeine Regeln für die Begründung einer organischen Substanz anzugeben; wir wollen hier nur einige Beispiele anführen, um einen Blick in das Wesen der hiebei befolgten Methoden zu gestatten. Wir wollen drei Fälle unterscheiden: 1) wenn der organische Stoff eine Säure ist; 2) wenn er basische Eigenschaften besitzt; 3) wenn sich derselbe indifferent verhält.

Die Formel einer organischen Säure.

§ 1224. Wir wollen zuerst die Essigsäure als Beispiel nehmen, die nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthält.

Die möglichst concentrirte Essigsäure ist eine farblose und flüchtige Flüssigkeit. Aus der Elementar-Analyse mit Kupferoxyd ergiebt sich folgende procentische Zusammensetzung:*)

Wasserstoff	6,67
Kohlenstoff	40,00
Sauerstoff	53,33
	100,00

Dividiren wir diese Gewichtsmengen der einzelnen Elemente durch deren Aequivalentgewicht, so verhalten sich die Quotienten untereinander nothwendig wie die Anzahl der Aequivalente der einfachen Elemente in der Verbindung. Wir haben also:

*) Der Einfachheit wegen werden wir in den Beispielen annehmen, daß die Analyse durchaus genau die richtigen Zahlen angegeben hätte.

für den Wasserstoff . . . . $\frac{6,67}{12,50} = 0,5336$

für den Kohlenstoff . . . . $\frac{40,00}{75,00} = 0,5333$

für den Sauerstoff . . . . $\frac{53,33}{100,00} = 0,5333$

Da diese Quotienten so gut wie gleich sind, so schließen wir daraus, daß die Säure gleichviel Aequivalente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthält. Der einfachste Ausdruck für eine solche relative Zusammensetzung wäre die Formel: CHO; es ist aber klar, daß sich eben so gut wie diese einfache Formel, beliebig viele andere Formeln, z. B. $C^2H^2O^2$ oder $C^3H^3O^3$ oder $C^4H^4O^4$ u. s. w. berechnen lassen, die zwar alle für ein Aequivalent der Verbindung dieselbe relative Zusammensetzung ergeben, aber eine verschiedene absolute Zusammensetzung darbieten. Andererseits haben wir gesehen, daß die meisten unorganischen Säuren, nachdem sie soweit concentrirt sind, als dies ohne die ganze Verbindung wesentlich zu ändern, möglich ist, noch ein oder mehrere Aequivalente Wasser enthalten, welches von der wasserfreien Säure nicht durch Trocknen in der Wärme, sondern nur durch deren Verbindung mit basischen Metalloxyden abgeschieden und ersetzt werden kann. Man nennt deshalb dieses Wasser basisches Wasser. Es fragt sich also, ob auch jene obige Essigsäure noch basisches Wasser enthält. Ferner haben wir bei den unorganischen Säuren gesehen, daß sich aus der Analyse eines Salzes von einer Säure mit einem Metalloxyde, dessen Aequivalent bekannt ist, oft ohne Weiteres das Aequivalent der Säure ergiebt und zur Feststellung ihrer Formel genügt. Indessen haben wir schon bei der Phosphorsäure gesehn, daß eine Säure oft verschiedene Salze mit derselben Basis geben kann; also genügt es nicht immer ein einziges Salz einer Säure zu analysiren, weil das Aequivalent und die Formel je nach dem gewählten Salze verschieden ausfallen könnte, sondern es hat sich als nothwendig erwiesen, möglichst viele Salze einer Säure zu analysiren, theils im krystallisirten Zustande, theils nachdem sie mit Hülfe der Wärme so stark getrocknet sind, als dies ohne die Constitution des Salzes zu gefährden, geschehen

kann. Jedenfalls hat man sich nach dem Trocknen des Salzes in der Wärme wohl zu überzeugen, ob die angewandte Wärme das Salz auch nicht bleibend verändert hat, so daß es nach dem Wiederauflösen in der ursprünglichen Beschaffenheit wieder erhalten wird. Aus der vergleichenden Untersuchung der verschiedenen Verbindungen hat sich erst ergeben, welche Säuren man als einbasisch, zweibasisch, dreibasisch u. s. w. betrachten muß, und was für eine Formel für dieselben anzunehmen ist. Ebendasselbe gilt für die organischen Säuren. Wir wollen dies auf die Essigsäure anwenden:

Vor allen unorganischen Basen zeichnet sich das Silberoxyd, AgO, dadurch aus, daß es vorzugsweise wasserfreie Salze mit den Säuren bildet, die sich außerdem häufig, wegen ihrer Schwerlöslichkeit oder Unlöslichkeit leicht rein erhalten lassen. Die Silberoxydsalze eignen sich deshalb vorzugsweise zur Bestimmung der Zusammensetzung organischer Säuren, und zwar noch um so mehr, da sich ihre Analyse mit großer Schärfe ausführen läßt. Aus diesen Gründen analysirt man das essigsaure Silberoxyd. Eine genau gewogene Menge des Salzes wird durch vorsichtiges Glühen im Platintiegel zersetzt; nach der Zerstörung aller organischen Substanz bleibt nur metallisches Silber zurück, was dann gewogen wird. Man berechnet nach der gefundenen Menge von metallischem Silber die Menge von Silberoxyd, welche im Salze enthalten war und findet so für das essigsaure Silberoxyd folgende Zusammensetzung:

Silberoxyd	69,45
Essigsäure	30,55
	100,00

Wenn die Essigsäure eine einbasische Säure und das essigsaure Silberoxyd wasserfrei ist, und aus 1 Aeq. Silberoxyd (=1450,0) und 1 Aeq. Essigsäure besteht, so ergiebt sich das Aequivalentgewicht der wasserfreien Essigsäure aus folgender Proportion:

$$69,45 : 30,55 = 1450,0 : x = 637,7.$$

Wenn wir nun annehmen, daß die wasserfreie Essigsäure

in der vorher analysirten concentrirten Säure mit 1 Aeq. basischem Wasser (= 112,5) verbunden ist, so müßte das Aequivalentgewicht dieser Säure = (637,7 + 112,5) 750,2 sein. Aus der Elementar-Analyse und der daraus berechneten relativen Zusammensetzung hat sich ergeben, daß in jener flüssigen Säure gleichviel Aequivalente von C, H und O enthalten sind, daß also die Formel der Essigsäure mit basischem Wasser CHO, $C^2H^2O^2$, $C^3H^3O^3$, $C^4H^4O^4$ .... oder $C^nH^nO^n$, und dem entsprechend ihr Aequivalent entweder 187,5 oder 375 oder 572,5 oder 750 oder n × 187,5 sein muß. In der That stimmt also das Resultat der Aequivalentsbestimmung der Essigsäure aus dem Silbersalze mit der Elementar-Analyse der wasserhaltigen Essigsäure, falls wir der letzteren die Formel $C^4H^4O^4$ und das Aequivalent 750 zuschreiben. Basische Metalloxyde scheiden aus dieser Säure ein Aequivalent basisches Wasser, wenn sie sich mit der wasserfreien Säure verbinden. Demnach schreiben wir die Formel der Essigsäure $HO . C^4H^3O^3$. Man hat dann nämlich:

4 Aeq.	Kohlenstoff	300,0
3 „	Wasserstoff	37,5
3 „	Sauerstoff	300,0
		637,5

Um sich zu überzeugen, daß die im Silbersalze enthaltene Säure in der That diese Zusammensetzung besitzt, macht man von demselben eine Elementar-Analyse mit Kupferoxyd; diese wird ergeben:

Silberoxyd	69,45
Wasserstoff	1,80
Kohlenstoff	14,37
Sauerstoff	14,38
	100,00

Berechnen wir die Zusammensetzung nach der Formel $AgO . C^4H^3O^3$, so erhalten wir:

1 Aeq.	Silberoxyd	1450,0	69,45
4 „	Kohlenstoff	300,0	14,37
3 „	Wasserstoff	37,5	1,80
3 „	Sauerstoff	300,0	14,38
		2087,5	100,00

Es wäre aber auch möglich, daß die Essigsäure zweibasisch wäre und daß das Silbersalz 2 Aeq. Silberoxyd enthielte. In diesem Falle müßte die Formel des Salzes $2AgO.C^8H^6O^6$, und die der wasserfreien concentrirten Säure $= 2HO.C^8H^6O^6$ sein, wonach das Aequivalent der wasserfreien Säure, $C^8H^6O^6$ $= 1275,0$ sein müßte. Die Essigsäure könnte sogar dreibasisch und die Formel des Silbersalzes $3AgO.C^{12}H^9O^9$ und die der concentrirten Säure $3HO.C^{12}H^9O^9$ sein, wo dann das Aequivalent der wasserfreien Säure $= 1912,5$ wäre.

Es ist nun charakteristisch für die zweibasischen Säuren, daß sie mit Basen zwei Reihen von Salzen bilden; in denen der ersten Reihe sind zwei Aequivalente Basis, 2RO enthalten; in denen der zweiten Reihe ist nur 1 Aeq. der Basis RO und daneben 1 Aeq. basisches Wasser, HO. Wenn die Essigsäure also eine zweibasische Säure ist, so muß sie zwei Reihen von Salze darbieten:

1. Reihe . . . . $2RO.C^8H^6O^6$
2. Reihe . . . . $(HO+RO).C^8H^6O^6$,

und die Salze der zweiten Reihe können dann ihr Aequivalent basisches Wasser nicht verlieren, ohne daß die ganze Constitution des Salzes wesentlich dadurch geändert wird.

Wenn eine Säure dreibasisch ist, so muß sie drei Reihen von Salzen bilden:

1. Reihe . . . . $3RO.C^{12}H^9O^9$
2. Reihe . . . . . . $(HO+2RO).C^{12}H^9O^9$
3. Reihe . . . . . . $(2HO+RO).C^{12}H^9O^9$

wo dann die Salze der beiden letzten Reihen ihr Wasser nicht verlieren können, ohne in ihrer Beschaffenheit wesentliche Aenderungen zu erleiden.

Um die Frage zu entscheiden, muß man also zahlreiche essigsaure Salze darstellen, sie so viel als möglich trocknen, ohne daß dabei ihre chemische Constitution wesentlich geändert wird, d. h. auf solche Art, daß das getrocknete essigsaure Salz, nach dem Wiederlösen im Wasser bei der Krystallisation wieder das ursprüngliche Salz liefert; und endlich muß man zu ihrer Analyse schreiten. Man wird nun in vielen essigsauren Salzen einen Gehalt an Wasser finden; aber man kann dies Wasser nur als Krystallwasser betrachten, denn wenn die in der Wärme entwässerten Salze in Wasser gelöst werden, so krystallisirt wieder das alte Salz. Da nun alle getrockneten essigsauren Salze den Formeln: $RO.C^4H^3O^3$, $2RO.C^8H^6O^6$, $3RO.C^{12}H^9O^9$, u. s. w. entsprechen, so ist also gar kein Grund vorhanden, weßhalb man die Essigsäure als eine mehrbasische Säure betrachten sollte; man rechnet sie folglich zu den einbasischen Säuren und im wasserfreien Zustande erhält sie die Formel $C^4H^3O^3$.

§ 1225. Als zweites Beispiel für die Begründung der Formel einer organischen Säure wollen wir die Aepfelsäure wählen. Die krystallisirte Säure bietet folgende Zusammensetzung dar:

Wasserstoff	4,48
Kohlenstoff	35,82
Sauerstoff	59,70
	100,00

Dividiren wir diese procentischen Zahlen durch die betreffenden Aequivalentzahlen, so findet man:

für den Wasserstoff . . . . $\frac{4,48}{12,50}=0,3584$

für den Kohlenstoff . . . . $\frac{35,82}{75,00}=0,4776$

für den Sauerstoff . . . . $\frac{59,70}{100,00}=0,5970$

Die Quotienten verhalten sich zu einander, wie die Zahlen 3: 4: 5; die einfachste Formel, die in Aequivalenten die relative Zusammensetzung der krystallisirten Aepfelsäure ausdrückt,

ist also $C^4H^3O^5$; ob diese sogenannte empirische Formel nicht nur die relativen sondern auch die absoluten Bestandtheile eines Aequivalentes ausdrückt, bleibt noch unentschieden, und diese sogenannte rationelle Formel oder der Ausdruck der absoluten Zusammensetzung eines Aequivalentes der Substanz nach Aequivalenten der Bestandtheile kann auch ebensowohl $C^8H^6O^{10}$, $C^{12}H^9H^{15}$, $C^{16}H^{12}O^{20}$ u. s. w. sein.

Das äpfelsaure Silberoxyd zeigt sich bestehend aus:

Silberoxyd	66,67
Aepfelsäure	33,33
	100,00

Beim Trocknen verliert das Salz nicht eher Wasser, bis es auch anfängt sich zu zersetzen. Wenn man es als aus 1 Aeq. Silberoxyd und 1 Aeq. Aepfelsäure bestehend ansieht, so ergiebt sich das Aequivalent der Aepfelsäure aus folgender Proportion:

$$66{,}67 : 33{,}33 = 1450 : x, \text{ wonach } x = 725.$$

Bei der Verbrennung des Silbersalzes mit Kupferoxyd findet man für dasselbe:

Wasserstoff	1,15
Kohlenstoff	13,79
Sauerstoff	18,39
Silberoxyd	66,67
	100,00

Diese Zusammensetzung entspricht genau der nach der Formel $AgO . C^4H^2O^4$ berechneten. nämlich:

2 Aeq.	Wasserstoff . . .	25,0	} 725,0	1,15
4 „	Kohlenstoff . . .	300,0		13,79
4 „	Sauerstoff . . .	400,0		18,39
1 „	Silberoxyd . . .	1450,0		66,67
		2175,0		100,00

Danach würde die krystallisirte Aepfelsäure die Formel $HO . C^4H^2O^4$ haben. Es fragt sich indessen, ob die Säure einbasisch

ist; nur in diesem Falle würde jene Formel die richtige und die des äpfelsauren Silberoxydes $AgO.C^4H^2O^4$ sein.

Wenn die Säure aber zweibasisch ist, so muß die Formel des Silbersalzes $2AgO.C^8H^4O^8$, und die der krystallisirten Säure $2HO.C^8H^4O^8$ sein.

Oder wenn die Aepfelsäure dreibasisch sein sollte, so müßte das Silbersalz die Formel $3AgO.C^{12}H^6O^{12}$ und die krystallisirte die Formel $3HO.C^{12}H^6O^{12}$ haben.

Zur Entscheidung dieser Frage analysirt man andere äpfelsaure Salze. Man kennt zwei Salze der Apfelsäure mit Kalk:

Das erste entspricht im krystallisirten Zustande der Formel: $CaO.C^8H^{11}O^{15}$.

Das zweite entspricht im krystallisirten Zustande der Formel: $CaO.C^4H^2O^4$.

Das erste Salz verliert beim Trocknen in der Wärme 6 Aeq. Wasser ohne wesentlich verändert zu werden; denn wenn es nach Verlust dieses Wassers wieder in Wasser gelöst und krystallisirt wird, so erhält man das ursprüngliche Salz wieder. Das getrocknete Salz hat also die Formel $CaO.C^8H^5O^9$, was sich auch $CaO.2(C^4H^2O^4)+HO$ schreiben läßt; man betrachtet dann dies Salz als zweifach äpfelsauren Kalk mit 1 Aeq. Krystallwasser. Da dies Wasser aber nicht, ohne das Salz zu zerstören ausgetrieben werden kann, so muß man dies Aeq. Wasser als basisches Wasser ansehn und dann den Kalksalzen folgende Formeln geben:

1. . . . . $2CaO.C^8H^4O^8$
2. . . . . $(CaO+HO)C^8H^4O^8$

Man betrachtet danach die Aepfelsäure als eine zweibasische Säure.

Zu derselben Ansicht führt die Untersuchung anderer äpfelsaurer Salze. So z. B. bildet das Zinkoxyd mit Aepfelsäure wei Salze, deren Formel im krystallisirten Zustande folgende ist:

1. äpfelsaures Zinkoxyd . . . . $ZnO.C^4H^5O^7$
2. „ „ . . . . . $ZnO.C^8H^8O^{12}$

Werden sie aber in der Wärme getrocknet, so verlieren sie ohne Zersetzung einen Theil ihres Wassers und werden:

Das erste . . . . . $ZnO.C^4H^2O^4$
Das zweite . . . . $ZnO.C^8H^5O^9$

Bei stärkerem Erhitzen verlieren sie wohl noch mehr Wasser, aber nicht ohne eine bleibende Umwandlung zu erleiden. Die Formeln der getrockneten Salze aus Zinkoxyd und Aepfelsäure werden denen der entsprechenden Kalksalze ganz analog, wenn man die Aepfelsäure als eine zweibasische Säure betrachtet; sie sind in diesem Falle:

$$2ZnO.C^8H^4O^8,$$
$$(ZnO+HO).C^8H^4O^8.$$

Ferner kennt man ein Ammoniaksalz der Aepfelsäure, welches leicht in schönen Krystallen zu erhalten ist: $NH^4O.C^8H^4O^8+HO$. Aber dieses Salz verliert erst bei eintretender Zersetzung Wasser; da also sein Wasser als basisches Wasser angesehn werden muß, so muß seine Formel $(NH^4O+HO).C^8H^4O^8$ geschrieben werden.

Nach allen diesen Betrachtungen müssen wir uns dahin entscheiden, daß die Aepfelsäure eine zweibasische Säure ist, die zwei Reihen von Salzen bildet, nach den Formeln: $2RO.C^8H^4O^8$ und $(RO+HO).C^8H^4O^8$.

§ 1226. Eine ganz ähnliche Betrachtung der verschiedenen Reihen von Salzen, welche die organische Säure mit einer und derselben Basis bilden kann und eine Untersuchung ihrer Zusammensetzung, nachdem sie so weit getrocknet sind, als dies ohne ihre Constitution wesentlich zu ändern möglich ist, muß entscheiden, ob diese Säure als dreibasisch anzusehn ist. In diesem Falle wird sie drei Reihen von Salzen bilden, entsprechend der folgenden Formel, wenn durch $\overline{A}$ das Aequivalent der dreibasischen Säure bezeichnet wird:

$$3RO.\overline{A}, (2RO+HO).\overline{A}, (RO+2HO).\overline{A}.$$

Die krystallisirten Salze können außerdem wohl noch Krystallwasser enthalten; es wird sich aber leicht zeigen, daß dies

Wasser, wenigstens bei den meisten unter ihnen, leicht ausgetrieben werden kann, ohne daß das Salz selbst bei der dazu nöthigen Wärme, wesentlich verändert wird.

Die Bestimmung des Verhältnißes, nach welchem sich eine organische Säure mit einer Basis verbunden hat.

§ 1227. Um das Aequivalent einer organischen Säure mit einiger Sicherheit festzustellen, muß man eine große Anzahl ihrer Salze mit den Metalloxyden analysiren; wir werden deshalb bei der Betrachtung des Verfahrens bei dieser Analyse etwas verweilen.

Man bestimmt fast immer in den Salzen organischer Säuren den Gehalt an Metalloxyden auf die Weise, daß man das Salz bei Luftzutritt glüht. Dabei bleibt entweder reines Metalloxyd zurück, oder Metall, wenn die Hitze zur Reduktion genügte, oder auch ein höheres Oxyd, wenn dies durch Anziehen von Sauerstoff aus der Luft sich bilden kann, oder endlich ein kohlensaures Salz, wenn dies durch die Hitze beim Verbrennen nicht zersetzt wird. Wenn die organische Säure Schwefel oder Phosphor enthält, so kann die Basis theilweise in ein schwefelsaures oder phosphorsaures Salz verwandelt werden. Enthielt die Säure aber Chlor, Brom oder Jod, so kann das Oxyd theilweise oder gänzlich in ein Chlor-, Brom- oder Jod-Metall verwandelt werden.

Die Salze von organischen Säuren mit den Alkalien hinterlassen nach dem Glühen kohlensaures Alkali; da die kohlensauren Alkalien aber äußerst rasch Wasser anziehen, so eignet sich diese Form nicht, um dieselben zu wägen. Man übergießt sie deshalb in dem Platintiegel, worin man die Einäscherung ausgeführt hat, vorsichtig mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, so daß beim erfolgenden Aufbrausen durch die entweichende Kohlensäure nichts fortspritzt. Dann wird zur Trockne verdampft und zur Zersetzung des vorhandenen zweifach-schwefelsauren Kali zum starken Rothglühn erhitzt. Aus dem Gewichte des erhaltenen schwefelsauren Alkali's be-

rechnet man leicht die Menge von Alkali, die im Salze enthalten war.

Wenn die mit der organischen Säure verbundene Basis Baryt oder Strontian ist, so bleiben diese nach dem Glühen als kohlensaure Salze zurück. Kalk würde dagegen nach schwachem Glühen bei niedriger Temperatur als kohlensaures Salz, nach starkem Rothglühen als Aetzkalk zurückbleiben. Um allen Aetzkalk in kohlensaures Salz zu verwandeln, benetzt man denselben nach dem Glühen mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, worauf man bei mäßiger Hitze ohne die Masse wieder zu glühen, alles Wasser austreibt und den Rückstand als kohlensauren Kalk wägt. Besser ist es aber den Kalk als schwefelsauren Kalk zu bestimmen. Man benetzt dann den Kalk, welcher nach der Einäscherung des Salzes zurückblieb, mit Schwefelsäure, deren eberschuß man verdampft; zuletzt erhitzt man noch einmal zum Rothglühen. Die Bestimmung der Magnesia, als schwefelsaures Salz, wird ganz ähnlich ausgeführt.

War Eisenoxydul oder Eisenoxyd die Basis, so braucht man das Salz nur an der Luft zu glühen; den Rückstand benetzt man aber mit Salpetersäure, um alles etwa reducirte Eisenoxydul in Eisenoxyd zu verwandeln, worauf diese durch schwaches Glühen entfernt wird. Dasselbe Verfahren gilt für die Kupfersalze. Sie hinterlassen beim Glühen alle Kupferoxyd CuO. Auch das Zinkoxyd der organischen Salze wird nach dem Glühen des Salzes an freier Luft als Zinkoxyd erhalten und gewogen; nur muß man anfangs sehr mäßige Hitze geben, damit kein metallisches Zink reducirt und verflüchtigt wird. Man benetzt den Rückstand mit etwas Salpetersäure und erhitzt nochmals zum Glühen.

Die Bestimmung des Mangangehaltes in den Salzen mit organischen Säuren ist mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, weil man nie recht sicher weiß, wie der Glührückstand zusammengesetzt ist. Man röstet und glüht das Salz zuerst in einem Platinschiffchen, bis alles Organische zerstört ist; darauf erhält man es in einem Porzellanrohr in einem Strome von Wasserstoffgas so lange im Rothglühen, bis es nicht m ehran Ge-

wicht abnimmt. Man wägt und berechnet dann den Rückstand, welcher nicht pyrophorisch ist, als Manganoxydul.

Die Salze des Kobalts und des Nickels hinterlassen nach dem Glühen Oxyde von schwankender Zusammensetzung. Man röstet das Salz zuerst im Platinschiffchen, und erhitzt es darauf in einem Porzellanrohr im Wasserstoffgase. Das Schiffchen enthält dann reducirtes Metall, was nicht pyrophorisch ist, wenn man bei hinlänglich hoher Temperatur die Reduktion bewirkte.

Die Chromoxydsalze hinterlassen beim Glühen reines Chromsesquioxyd, was direkt gewogen werden kann.

Beim Glühen der Salze des Bleioxydes bleibt das Blei oft vollständig als Oxyd zurück. Oft wird dabei aber auch etwas Bleioxyd zu Metall reducirt, weshalb man keine Platintiegel hiezu anwenden darf. Man glüht diese Bleioxydsalze in einem Porzellantiegel über der Lampe, ohne jedoch das entstandene Bleioxyd zum Schmelzen kommen zu lassen, wodurch der Tiegel stark angegriffen würde. Nach der vollständigen Zerstörung der organischen Substanz gießt man etwas concentrirte Salpetersäure auf den Rückstand; war metallisches Blei gebildet, so entwickeln sich braunrothe Dämpfe. Man verdampft die Säure vorsichtig und erhitzt den Rückstand zum dunklen Rothglühen; der Rückstand wird nun als reines Bleioxyd gewogen. Man kann auch nach dem ersten Glühen den Rückstand wägen und darauf mit Essigsäure das Bleioxyd auflösen, das metallische Blei bleibt dann in kleinen Kugeln zurück. Man übergießt und wäscht diese Kugeln im Tiegel mehrmals mit reinem warmen Wasser und trocknet sie bei mäßiger Wärme. Die Wägung ergiebt nun in der Differenz mit dem ersten Gewichte, wieviel Oxyd vorher mit dem metallischen Blei gemengt war. Man berechnet, wie viel Oxyd dem erhaltenen metallischen Blei entspricht, und fügt dessen Menge der des erhaltenen Bleioxydes hinzu.

Endlich läßt sich das Bleioxyd auch als schwefelsaures Bleioxyd bestimmen; man benetzt in diesem Falle die geglühte Masse mit Salpetersäure, die dann verdampft wird, darauf mit

Schwefelsäure, deren Ueberschuß man durch allmähliges Erhitzen bis zum Rothglühen verdampft.

Wismuthoxyd wird als Sesquioxyd, Bi^2O^3, und Zinnoxydul in Form von Zinnsäure, SnO^2, bestimmt. Man verfährt dabei, wie beim Bleioxyd, d. h. man glüht im Porzellantiegel, benetzt mit Salpetersäure und verdampft die überschüssige Säure durch allmähliges Erhitzen zum Rothglühen.

Die genaue Bestimmung des Antimonoxydes ist mit großen Schwierigkeiten verknüpft. Das beste Verfahren besteht darin, dies Salz in einem Porzellantiegel zu rösten. Wenn die organische Substanz völlig verbrannt ist, bedeckt man den Tiegel mit einem Deckel, der oben mit einer Oeffnung versehen ist, um ein Gasleitungsrohr durchzulassen. Man leitet hiedurch einen Strom von trocknem Wasserstoffgas auf die geglühte Masse und erhitzt darin zum Rothglühen. Das Antimonoxyd wird zu Metall reducirt, was man in einem Strome von Wasserstoffgas völlig erkalten läßt, worauf das Metall gewogen wird.

Uranoxydul- und Uranoxydsalze hinterlassen nach dem Glühen ein Uranoxyd von wechselndem Sauerstoffgehalte. Wenn man den Platintiegel mit diesem Glührückstande in einem Thontiegel einem heftigen Kohlenfeuer aussetzt, so bleibt das Oxyd: $2UO . U^2O^3$ (§ 1025) zurück; besser reducirt man aber den anfänglichen Glührückstand durch Wasserstoffgas auf die beim Mangan angegebene Weise zu Oxydul.

In den Silberoxydsalzen läßt sich der Gehalt an Basis sehr scharf und leicht bestimmen, da nach dem einfachen Glühen der Salze reines metallisches Silber zurückbleibt, aus dessen Gewichtsmenge der Gehalt des Salzes an Silberoxyd berechnet wird. Wenn das Salz in Wasser löslich ist, so kann man es auch auf die gewöhnliche Weise durch Fällung des Silbers als Chlorsilber analysiren, oder man bedient sich einer titrirten Lösung von Chlornatrium (§ 1144).

Auch das Platin läßt sich durch einfaches Glühen der Verbindungen des Platinoxydes mit organischen Säuren genau

bestimmen; aus dem zurückbleibenden metallischen Platin wird der Gehalt an Oxyd berechnet.

Quecksilberoxydul- und Oxyd-Salze mit organischen Säuren werden nach dem allgemeinen, früher (§ 1107) beschriebenen Verfahren analysirt.

In den Ammoniaksalzen wird der Gehalt an Ammoniumoxyd gewöhnlich aus der Menge von Stickgas berechnet, welche ein solches Salz bei der Verbrennung mit Kupferoxyd liefert (§ 1217 und 1218). Aber man kann diese Basis auch als Ammoniumplatinchlorid bestimmen, wie bei den unorganischen Ammoniaksalzen. Man löst nämlich das Salz in wenig Wasser und verdampft mit etwas überschüssigem Platinchlorid im Wasserbade zur Trockne; aus dem Rückstande wäscht man auf einem getrockneten und gewogenen Filter das überschüssige Platinchlorid mit einem Gemenge von Aether und Alkohol aus, und verfährt dann wie dies oben näher angegeben ist. Endlich kann man auch das Ammoniaksalz mit Natronkalk bei Rothglühhitze zersetzen und das in einer Säure aufgefangene Ammoniak entweder mit Platinchlorid oder mit einer titrirten Lösung von Zuckerkalk bestimmen (§ 1218).

§ 1228. Die eben beschriebenen Verfahrungsarten können im Allgemeinen nur in den Fällen gelten, wo die organische Säure nur Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff enthält; wenn sie aber auch Schwefel, Phosphor oder Chlor enthielte, so könnten die Resultate in vielen Fällen ungenau werden.

Wenn die Säure Schwefel enthält, so können die obigen Methoden zur Bestimmung der Basis in den Salzen immerhin dann Anwendung finden, wenn sich sowohl das schwefelsaure Salz der Basis, als auch das ihr entsprechende Schwefelmetall durch Glühen an der Luft vollständig in Oxyd verwandeln oder zu Metall reduciren läßt. Wenn sich diese Verwandlung nicht leicht mit Sicherheit ausführen läßt, so können die obigen Methoden leicht falsche Resultate liefern. Wenn ein Alkali oder eine alkalische Erde oder Bleioxyd die Basis des Salzes ist, so versetzt man die geglühte Masse mit Schwefelsäure ver-

dampft deren Ueberschuß bei Glühhitze und wägt das schwefelsaure Salz. Wenn das schwefelsaure Oxyd in der Hitze leicht seine Säure verliert, so setzt man dasselbe der Rothglühhitze aus, bis es nicht mehr an Gewicht verliert; da wo sich leicht ein Schwefelmetall reduciren kann, setzt man etwas Salpetersäure hinzu, zumal da die Schwefelmetalle den Platintiegel leicht angreifen würden. In allen Fällen dieser Art ist es rathsam, um die letzten Spuren von Schwefelsäure zu entfernen, den Glührückstand noch mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak zu benetzen, zu trocknen und nochmals zu glühen.

Wenn die organische Säure Phosphor enthält, so kann keine der obigen Methoden angewendet werden, sondern man muß die Bestimmung der Basis auf nassem Wege ausführen, wie dies bei jedem einzelnen Metalle früher angegeben ist.

Enthält die Säure Chlor, Brom oder Jod, so müssen die obigen Methoden häufig eine Abänderung erleiden. Wenn die Basis ein Alkali oder eine alkalische Erde ist, so benetzt man den Glührückstand mit Schwefelsäure, wodurch alles zurückgehaltene Chlor, Brom und Jod ausgetrieben wird; nach dem Verdampfen der überschüssigen Säure glüht und wägt man den Rückstand als schwefelsaures Salz. Beim Bleioxyde gelingt diese Umwandlung nicht so leicht, so daß man genöthigt ist, mehrmals mit Schwefelsäure oder noch besser mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Ammoniak zu verdampfen.

Da die meisten Verbindungen der Metalle mit Chlor, Brom und Jod in der Hitze flüchtig sind, so darf man sie nicht bei Luftzutritt glühen, sondern wählt die Bestimmung auf nassem Wege, die bei den Metallen beschrieben ist. Da aber die Gegenwart der organischen Säuren wiederum den dort beschriebenen Methoden hinderlich ist, so zerstört man dieselbe mit concentrirter Salpetersäure, oder wenn dem sonst nichts entgegen steht, dadurch, daß man das Salz gemischt mit der 15—20fachen Menge einer Mischung von kohlensaurem Natron und Salpeter, in kleinen Portionen in einen Tiegel von Silber oder von Platin einträgt, der über der Lampe zum Glühen erhitzt ist.

Aus dem alkalischen Rückstande wird dann das Metalloxyd bestimmt.

Die Formel für eine organische Basis.

§ 1229. Die bis jetzt bekannten organischen Basen, die sogenannten Alkaloide enthalten fast alle Stickstoff. Um ihr Aequivalent zu bestimmen, analysirt man sie sowohl im freien Zustande, als auch gebunden an Mineralsäuren, in möglichst gut krystallisirenden und möglichst leicht genau zu analysirenden Salzen. Als Beispiel mag hier das Strychnin dienen.

Die Elementar-Analyse des Strychnins ergiebt als dessen Bestandtheile in 100 Theilen:

Wasserstoff	6,58
Kohlenstoff	75,45
Stickstoff	8,38
Sauerstoff	9,59
	100,00

Die Division jener Zahlen durch das Aequivalent des Elementes ergiebt

für den Wasserstoff . . . . $\frac{6,58}{12,50} = 0,52640$;

für den Kohlenstoff . . . . $\frac{74,45}{75,00} = 1,00600$;

für den Stickstoff . . . . . $\frac{8,38}{177,00} = 0,04789$;

für den Sauerstoff . . . . $\frac{9,59}{100,00} = 0,09590$.

Wenn wir das Verhältniß zwischen diesen Quotienten in einfachen ganzen Zahlen ausdrücken wollen, so finden wir dafür 11:21:1:2. Die einfachste Formel für das Strychnin wäre also $C^{21}H^{11}NO^{2}$ oder irgend ein Vielfaches dieser Formel z. B. $C^{42}H^{22}N^{2}O^{4}$. u. s. w.

Die Alkaloide verbinden sich sowohl mit Sauerstoff- als auch mit Wasserstoff-Säuren, ohne diese zu zersetzen. Im ersten Falle nehmen sie dann stets die Elemente von 1 Aequivalent Wasser auf, die sich dem Salze nicht entziehen lassen ohne es

zu zersetzen. In dieser Beziehung verhalten sich dieselben also wie das Ammoniak, wenn es sich mit Sauerstoff- oder Wasserstoff-Säuren verbindet.

Wir werden zuerst das chlorwasserstoffsaure Strychnin, was bei 100° in einem trocknen Luftstrome getrocknet ist, der Analyse unterwerfen; nach Abscheidung des Krystallwassers wird seine Analyse folgende Resultate geben:

Wasserstoff	6,21
Kohlenstoff	68,02
Stickstoff	7,56
Sauerstoff	8,64
Chlor	9,57
	100,00

Sobald wir für dies Salz entsprechend dem Chlorwasserstoff-Ammoniak die Formel $\overset{+}{Sty}. HCl$ annehmen, wenn $\overset{+}{Sty}$ ein Aequivalent Strychnin bedeutet, so genügt eine einzige Chlorbestimmung, um das Aequivalent des Strychnins festzustellen. Da nun 9,57 Th. Chlor 9,841 Th. Chlorwasserstoff entsprechen, so müssen 100 Th. chlorwasserstoffsaures Strychnin 9,841 Chlorwasserstoffsäure und 90,159 Strychnin enthalten. Das Aequivalent des Strychnins ergiebt sich demnach aus der Proportion:

$$9{,}841 : 90{,}159 = 455{,}7 : x$$

$$\text{wonach } x = 4175.$$

Dies Aequivalent entspricht nun der Formel $C^{42}H^{22}N^2O^4$, welche ergiebt:

22	Aeq.	Wasserstoff	275,0
42	„	Kohlenstoff	3150,0
2	„	Stickstoff	350,0
4	„	Sauerstoff	400,0
			4175,0

Die Formel des freien Strychnins ist also $C^{42}H^{22}N^2O^4$ und die des getrockneten chlorwasserstoffsauren Strychnins

$C^{42}H^{22}N^{2}O^{4}.HCl$. Die freie Basis im krystallisirten Zustande ist wasserfrei. Man kann sich leicht überzeugen, daß die procentischen Zahlen, welche man für jedes Element erhält, wenn man dieselben für das Strychnin nach dieser Formel des chlorwasserstoffsauren Strychnins berechnet, mit den oben angeführten, wie sie sich direkt aus der Analyse ergeben, übereinstimmen.

Um diese Formel des Strychnins zu prüfen, analysirt man andere Strychninsalze, z. B. das schwefelsaure. Es wird sich dann finden, daß das krystallisirte schwefelsaure Strychnin, nachdem es bei 130° getrocknet ist, der Formel ($C^{42}H^{22}N^{2}O^{4}$. $HO).SO^{3}$ entspricht.

§ 1230. Die Bestimmung der Menge von einer Mineralsäure, welche mit einer organischen Basis verbunden ist, wird auf dieselbe Weise ausgeführt, wie bei den unorganischen Salzen. Nur muß hier die größte Sorgfalt auf diese Bestimmungen verwandt werden, weil schon sehr geringe Fehler einen sehr bedeutenden Einfluß auf die meistens sehr complicirte Formel der Basis ausüben. Um die Menge der Chlorwasserstoffsäure im chlorwasserstoffsauren Strychnin zu bestimmen, bestimmt man erst annähernd ihre Menge durch Fällung als Chlorsilber, wie dies früher (§ 1131) näher beschrieben ist. Gewöhnlich findet man etwas zu wenig. Man nimmt vorläufig die gefundene Menge als genau richtig an und berechnet danach, wie viel Silber nöthig sein würde, um genau die Chlorwasserstoffsäure aus 5 Gr. chlorwasserstoffsaurem Strychnin zu fällen. Man löst diese Menge von Silber in Salpetersäure und schüttet die Lösung in eine Auflösung von 5 Gr. des Strychninsalzes. Sobald sich die Lösung durch Schütteln geklärt hat, filtrirt man und bestimmt mit einer Silber-Decimallösung, wie viel Chlorwasserstoffsäure noch ungefällt übrig blieb (§ 1144). Für die Salze mit andern Mineralsäuren bedient man sich zweckmäßig anderer Methoden.

Oft wendet man zur Aequivalentbestimmung der organischen Basen deren Doppelchlorid mit Platin an: diese Doppelchloride scheiden sich meistens krystallinisch ab. Das Strychninplatin-

chlorid ist dem Ammoniumplatinchlorid ganz analog zusammengesetzt. Seine Formel ist: $C^{42}H^{22}N^{2}O^{4}.HCl + PtCl^{2}$. Wird diese Verbindung an der Luft erhitzt, so wird die organische Substanz leicht zerstört, Chlor entweicht und Platin allein bleibt zurück. Diese Methode eignet sich wegen der leicht zu erlangenden Genauigkeit und wegen des hohen Aequivalentgewichtes des Platin's sehr gut zur Aequivalentbestimmung der Basis.

Die Formeln für Stoffe, die weder sauer noch basisch sind.

§ 1231. Für die Begründung von Formeln für indifferente Stoffe lassen sich gar keine allgemeine Regeln aufstellen. Man sucht dann aus dieser Substanz durch Einwirkung anderer Stoffe Verbindungs- oder Zersetzungs-Produkte zu erhalten, die sich zur Aequivalentbestimmung eignen. Man wählt darauf die einfachste Formel, welche mit allen Zersetzungserscheinungen am besten zu vereinigen ist. Manchmal läßt man sich auch in der Wahl einer Formel von der Analogie bestimmen, welche sich in der Zersetzung des Körpers mit einem andern bekannten darbietet. Wir wollen hier nur zwei recht einfache Beispiele hervorheben.

Die Bereitung des ölbildenden Gases ist schon oben beschrieben. Die einfachste Formel, welche der direkten Analyse dieses Gases entspricht, ist CH; wir wollen nun zeigen, wie man dazu kommt, $C^{4}H^{4}$ als die richtige Formel des ölbildenden Gases anzusehen.

Läßt man in einer großen Glocke gleiche Maaße Chlorgas und ölbildendes Gas zusammentreten, so verdichten sich die Gase zu einer Flüssigkeit, deren einfachste Formel $C^{2}H^{2}Cl$ ist. Behandelt man dieselbe mit einer alkoholischen Kalilösung, so verliert sie die Hälfte ihres Chlorgehaltes und ein Viertel ihres Wasserstoffs in Form von Chlorwasserstoffsäure, die sich mit dem Kali verbindet, $(KO + HCl = KCl + HO)$; gleichzeitig bildet sich eine sehr flüchtige Substanz, für die $C^{4}H^{3}Cl$ der

einfachste Ausdruck ihrer Zusammensetzung ist. Man wird so genöthigt anzunehmen, daß die abgeschiedene Menge von Chlor und Wasserstoff in dem ersten Oele C^2H^2Cl in einer andern Form existirte als diejenige Menge, welche in den Körper C^4H^3Cl eintrat. Man ist aber noch weiter gegangen und hat angenommen, daß das Chlor und der Wasserstoff, welche durch Kali der Substanz C^2H^2Cl entzogen wurden, wirklich in dieser Substanz schon als Chlorwasserstoff existirten. Um nun aber keine Brüche in der Anzahl der Aequivalente ($C^2H^{1\frac{1}{2}}Cl^{\frac{1}{2}}.H^{\frac{1}{2}}Cl^{\frac{1}{2}}$) zuzulassen, verdoppelt man die Formel und schreibt sie: $C^4H^3Cl.HCl$. Wenn man nun für das ölbildende Gas die Formel C^4H^4 annimmt, so wird dessen Zersetzung mit Chlor höchst einfach durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C^4H^4 + 2Cl = C^4H^3Cl.HCl.$$

Läßt man Chlor auf die Verbindung $C^4H^3Cl.HCl$ oder auf die daraus erhaltene Substanz C^4H^3Cl wirken, so entsteht ein neuer Körper $C^4H^3Cl^3$, dem sich durch alkoholische Kalilösung wiederum 1 Aeq. Chlor und 1 Aeq. Wasserstoff entziehen läßt. Wir nehmen an, daß diese beiden Elemente auch hier schon als Chlorwasserstoff in der Verbindung $C^4H^3Cl^3$ existirten, ebenso wie dies vorher in der Verbindung $C^4H^4Cl^2$ angenommen wurde; deßhalb schreiben wir die Formel der neuen Verbindung: $C^4H^2Cl^2.HCl$. Die Zersetzungen, durch die sie aus dem Körper C^4H^3Cl, oder aus der Verbindung $C^4H^3Cl.HCl$, oder endlich aus dem ölbildenden Gase entstanden ist, stellen sich dann sehr einfach dar:

$$C^4H^3Cl + 2Cl = C^4H^2Cl^2.HCl,$$
$$C^4H^3Cl.HCl + 2Cl = C^4H^2Cl^2.HCl + HCl,$$
$$C^4H^4 + 4Cl = C^4H^2Cl^2.HCl + HCl.$$

In den beiden letzten Fällen wird 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure frei.

Das Produkt $C^4H^2Cl^2$, oder dessen Verbindung $C^4H^2Cl^2.HCl$, geht bei weiterer Einwirkung des Chlors in ein neues Produkt über, dessen einfachste Formel ist C^2HCl^2. Wenn wir

aber diese Formel verdoppeln, und dann wie vorher statt $C^4H^2Cl^4$ schreiben: $C^4HCl^3.HCl$, so stellt sich die Entstehung dieses letzten Körpers aus den Substanzen: $C^4H^2Cl^2$, $C^4H^2Cl^2.HCl$, C^4H^3Cl, $C^4H^3Cl.HCl$, und C^4H^4 in folgender Weise dar:

$$C^4H^2Cl^2 + 2Cl = C^4HCl^3.HCl,$$
$$C^4H^2Cl^2.HCl + 2Cl = C^4HCl^3.HCl + HCl,$$
$$C^4H^3Cl + 4Cl = C^4HCl^3.HCl + HCl,$$
$$C^4H^3Cl.HCl + 4Cl = C^4HCl^3.HCl + 2HCl,$$
$$C^4H^4 + 6Cl = C^4HCl^3.HCl + 2HCl.$$

Die Verbindung $C^4HCl^3.HCl$ zersetzt sich in Verbindung mit alkoholischer Kalilösung, aber es ist noch nicht gelungen den Körper C^4HCl^3 rein darzustellen; diese Verbindung scheint sich in Berührung mit der Kalilösung selbst zu zersetzen. Dennoch nimmt man an, daß dieser Körper in jener Verbindung $C^4H^2Cl^3$ präexistire, weil unter dieser Annahme völlige Gleichförmigkeit unter allen jenen Zersetzungserscheinungen besteht und übrigens kein Umstand vorliegt, der dieser Annahme entgegenstände.

Wird endlich die Substanz $C^4HCl^3.HCl$ unter Mitwirkung des Sonnenlichtes der ferneren Einwirkung des Chlors ausgesetzt, so verliert sie allen Wasserstoff mit Chlor zu Chlorwasserstoff verbunden, und es bleibt ein krystallinischer Körper, Chlorkohlenstoff, dessen einfachste Formel C^2Cl^3 ist. Nach mehreren Zersetzungserscheinungen dieses Körpers muß man annehmen, daß in ihm 1 Aeq. Chlor nicht auf dieselbe Art und mit derselber Festigkeit gebunden ist, wie die beiden andern Aequivalente. Man kann ihm z. B. dies Aequivalent durch eine alkoholische Lösung von Kaliummonosulfuret entziehen; es bildet sich in diesem Falle ein neuer Chlorkohlenstoff, dessen einfachste Formel ist CCl; wir wollen aber für den Augenblick annehmen, seine Formel sei C^2Cl^2; wir können dann die Formel des ersten Chlorkohlenstoffs schreiben: $C^2Cl^2.Cl$. Zweckmäßig nehmen wir dafür die Formeln C^4Cl^4 und $C^4Cl^4.Cl^2$ an; denn in diesem Falle stellen sich alle Zersetzungsprodukte, welche wir durch die Einwirkung des Chlors erhalten und

deren Formeln wir größtentheils schon oben besprochen haben, möglichst einfach dar:

$$C^4H\ Cl^3 . HCl + 4Cl = C^4Cl^4 . Cl^2 + 2HCl$$
$$C^4H^2Cl^2 + 6Cl = C^4Cl^4 . Cl^2 + 2HCl$$
$$C^4H^2Cl^2 . HCl + 6Cl = C^4Cl^4 . Cl^2 + 3HCl$$
$$C^4H^3Cl + 8Cl = C^4Cl^4 . Cl^2 + 3HCl$$
$$C^4H^4 + 10Cl = C^4Cl^4 . Cl^2 + 4HCl.$$

Wir wollen außerdem bemerken, daß das ölbildende Gas C^4H^4 und alle daraus erhaltene Chlorverbindungen C^4H^3Cl, $C^4H^2Cl^2$, C^4HCl^3, C^4Cl^4 dieselbe merkwürdige Eigenthümlichkeit in ihrer Zusammensetzung darbieten, daß man sie als eine und dieselbe Molecular-Gruppe C^4H^4 betrachten kann, die nur durch das jedesmalige Austauschen ihrer Wasserstoffäquivalente gegen eine jedesmal gleiche Anzahl von Chloräquivalenten in ihrer Zusammensetzung modificirt wird. Diese Thatsache wird noch durch folgendes bestätigt. Wenn man diese Verbindungen durch die erforderliche Erwärmung in Gas verwandelte, so würden die Formeln C^4H^4, C^4H^3Cl. $C^4H^2Cl^2$, C^4HCl^3, C^4Cl^4 dasselbe Volum von diesen verschiedenen Körpern darstellen; eine jede von diesen Formeln entspricht nämlich 4 Volum vom Dampfe des betreffenden Körpers.

Diese nahe Beziehung und Aehnlichkeit in der Zusammensetzung zwischen allen jenen Verbindungen würde verschwinden, wenn man für sie einfachere Formeln annehmen wollte, als die obigen; wollte man aber unsere Formeln verdoppeln oder vervielfachen, so beständen zwar jene Beziehungen und Aehnlichkeiten noch unter denselben, aber die Formeln würden dadurch nur complicirt werden ohne einen Vortheil.

§ 1232. Der Alkohol mag uns als zweites Beispiel dienen; nach der Elementar-Analyse wissen wir, daß er in 100 Th. enthält:

Wasserstoff	13,05
Kohlenstoff	52,17
Sauerstoff	34,78
	100,00

Dividiren wir jede dieser Zahlen, welche die relative Zusammensetzung ausdrücken, durch das Aequivalent des betreffenden Körpers, so erhalten wir folgende Quotienten:

Wasserstoff . . . . . . $\frac{13,05}{12,50}=1,0440$

Kohlenstoff . . . . . . $\frac{52,17}{75,00}=0,6956$

Sauerstoff . . . . . . $\frac{34,78}{100,00}=0,3478.$

Diese Quotienten verhalten sich zu einander, wie die Zahlen 3:2:1. Demnach wäre die einfachste Formel, die wir dem Alkohol geben könnten, C^2H^3O, natürlich würde aber jede Formel, die nur ein Vielfaches von dieser einfachsten ist, ebensowohl jener gefundenen relativen Zusammensetzung entsprechen.

Der Alkohol besitzt weder basische, noch saure Eigenschaften, so daß wir sein Aequivalent nicht auf die Weise bestimmen können, wie dies bei Säuren oder Basen möglich ist. Deßhalb sucht man Zersetzungsprodukte aus demselben zu erhalten, die sich mit Säuren oder mit Basen verbinden lassen und eine Bestimmung ihres Aequivalentes gestatten, um dann zu prüfen, welche Formel wir für den Alkohol annehmen müssen, um aus ihr die sämmtlichen Zersetzungen erklären zu können, welche der Alkohol bei der Behandlung mit verschiedenen Zersetzungsmitteln erleidet.

Wenn man gleiche Theile Alkohol und Schwefelsäure mit einander mengt und das Gemisch einige Stunden auf 50—60° erwärmt, so erhält man eine Säure, welche Schwefelsäure und einen Theil der Elemente des Alkohols enthält. Diese Säure, die man Schwefelweinsäure genannt hat, verbindet sich mit den Basen zu krystallisirbaren Salzen; deshalb läßt sich ihr Aequivalent, und folglich auch ihre Formel, auf die oben beschriebene Weise (§ 1224) feststellen. Man findet nach jener Weise für die wasserfreie Säure, d. h. für den Körper, welcher in den von Krystallwasser freien Salzen mit der Basis verbunden ist, die Formel $C^4H^5O.2SO^3$. Nehmen wir für den Alkohol die Formel C^2H^3O an, so läßt sich die Bildung der Schwefelweinsäure nicht so einfach erklären; wir müssen dann annehmen,

daß 2 Aeq. Schwefelsäure auf 2 Aeq. Alkohol C^2H^3O einwirken, und daß sich bei dieser Einwirkung das erste Aequivalent Alkohol anders verhält als das zweite. Verdoppeln wir aber die Formel des Alkohols, so erklärt sich nun aus seiner Formel $C^4H^6O^2$ die Bildung der Schwefelweinsäure auf die einfachste Weise: 1 Aeq. Alkohol verliert 1 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Sauerstoff in Form von Wasser; der nach Abscheidung des Wassers bleibende Körper C^4H^5O verbindet sich mit 2 Aeq. Schwefelsäure zu Schwefelweinsäure $C^4H^5O.2SO^3$, die sich mit dem abgeschiedenen Wasser, wie mit einer Basis, zu wasserhaltiger Schwefelweinsäure $C^4H^5O.2SO^3+HO$ verbindet.

Wird das Gemisch aus Schwefelsäure und Alkohol der Destillation unterworfen, so erhält man im Destillat eine sehr flüchtige Flüssigkeit, den Aether. Die einfachste Formel, die sich uns nach dem Ergebniß der Elementar-Analyse für denselben darbietet, ist C^4H^5O. Es ist klar, daß sich dessen Bildung aus dem Alkohol ganz einfach durch den Verlust von 1 Aeq. Wasser erklärt, wenn wir für den Alkohol die Formel C^4H^6O+2 annehmen. Die Leichtigkeit, womit der Alkohol 1 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Sauerstoff in Form von Wasser verliert, hat sehr viele Chemiker zu der Ansicht geführt, daß im Alkohol 1 Aeq. Wasser als solches existire, und daß er eine Verbindung von 1 Aeq. Aether und 1 Aeq. Wasser sei, und seine rationelle Formel müsse deshalb $C^4H^5O.HO$ geschrieben werden. Es fragt sich nun, ob wir berechtigt sind, diese einfache Formel C^4H^5O als die richtige anzunehmen, oder ob wir statt derselben ein Multiplum von dieser Formel zulassen müssen? Auch hier kann uns nur die Untersuchung der Verbindungen und Zersetzungen leiten, welche der Aether bei gewissen Behandlungen liefert. Nun verbindet sich derselbe mit Säuren zu den zusammengesetzten Aetherarten, die man nicht als eigentliche Salze betrachten kann, weil sie von diesen in ihren charakteristischen Eigenschaften sehr verschieden sind; aber es sind Verbindungen nach festen Verhältnissen, deren Zusammensetzung sich höchst einfach darstellt, wenn wir für den Aether die obige Formel C^4H^5O annehmen. So z. B. kennt man:

salpetersauren Aether . . . . $C^4H^5O.NO^5$,
kohlensauren Aether . . . . . $C^4H^5O.CO^2$,
oxalsauren Aether . . . . . $C^4H^5O.C^2O^3$,
essigsauren Aether . . . . . $C^4H^5O.C^4H^3O^3$,

die Formel des Aethers C^4H^5O erfüllt also die Forderung, daß sich daraus seine Verbindungen auf die möglichst einfache Weise erklären lassen.

Wird der Aether gewissen Oxydationsprocessen unterworfen, so verwandelt er sich unter Verlust von Wasser in einen neuen Körper, in Aldehyd; nach der durch die Elementar-Analyse gefundenen procentischen Zusammensetzung stellt sich für ihn die Formel C^2H^2O als die einfachste dar; man verdoppelt dieselbe aber, weil sich dann die Entstehung des Aldehydes am einfachsten erklärt:

$$C^4H^5O + 2O = C^4H^4O^2 + HO.$$

Der Aldehyd bietet also eine dem Aether ganz ähnliche Molecular-Gruppirung dar; nur ist im Aldehyd 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Sauerstoff ersetzt.

Wenn die oxydirende Wirkung noch weiter geht, so verwandelt sich der Aldehyd in Essigsäure, deren Formel sich leicht begründen läßt, wie oben (§ 1224) näher angegeben ist. Dort ergab sich für die wasserfreie Essigsäure, so wie sie in den Salzen existirt, die Formel $C^4H^3O^3$. Auch bei dieser Zersetzung ergiebt sich die einfachste Beziehung zwischen Aether, Aldehyd und Essigsäure, wenn wir dem ersteren die Formel C^4H^5O und dem Aldehyd die Formel $C^4H^4O^2$ geben; nämlich die Essigsäure entsteht aus dem Aldehyd durch einen ganz ähnlichen Proceß, wie das Aldehyd aus dem Aether:

$$C^4H^4O^2 + 2O = C^4H^3O^3 + HO;$$

das abgeschiedene 1 Aeq. Wasser verbindet sich als basisches Wasser mit der entstandenen Essigsäure. In der Essigsäure, wie im Aldehyd, hat sich die Molecular-Gruppe des Aethers

noch erhalten; nur ist in der Essigsäure wieder 1 Aeq. Wasserstoff durch Sauerstoff ersetzt.

Wenn man den Alkohol Oxydationsprocessen unterwirft, so liefert er dieselben Produkte, wie der Aether, nämlich zuerst Aldehyd und dann Essigsäure. Dieser Umstand hat die Ansicht, daß der Alkohol ein Hydrat des Aethers ist, noch mehr gestützt.

Wird endlich der Aether der Einwirkung von trocknem Chlorgas unter Mitwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt, so entsteht eine Reihe von Körpern, deren einfachste Formeln sind: C^4H^4ClO, $C^4H^3Cl^2O$, C^4Cl^5O. Diese Körper entstehen aus dem Aether, C^4H^5O, auf ganz analoge Art, wie die Oxydationsprodukte, was sich durch folgende Gleichungen ausdrücken läßt:

$$C^4H^5O + 2Cl = C^4H^4ClO + HCl$$
$$C^4H^5O + 4Cl = C^4H^3Cl^2O + 2HCl$$
$$C^4H^5O + 10Cl = C^4Cl^5O + 5HCl$$

In den entstandenen Substanzen C^4H^4ClO, $C^4H^3Cl^2O$, C^4Cl^5O, bietet sich eine ganz analoge Molecular-Gruppe, wie im Aether C^4H^5O dar; nur sind allmählig 1, 2 oder 5 Aeq. Wasserstoff aus dem Aether durch Chlor ausgeschieden und ersetzt durch eben so viel Aequivalente von Chlor.

Wir könnten hier noch viele Körper anführen, die aus dem Aether unter Mitwirkung verschiedener Agentien entstehen, und würden stets finden, daß die Bildung dieser Körper sich am einfachsten erklärt, wenn man für den Aether die Formel C^4H^5O annimmt; eine Verdoppelung oder Vervielfachung dieser Formel würde in keinem Falle zu einer leichteren oder besser passenden Erklärung der Zersetzungserscheinungen führen. Wir nehmen deshalb für den Aether die Formel C^4H^5O und für den Alkohol die Formel $C^4H^6O^2$ oder $C^4H^5O.HO$ an, und hienach ergeben sich dann die Formeln der daraus entstehenden Körper von selbst.

§ 1233. Wir haben bisher vorausgesetzt, daß die Elementar-Analyse ganz genaue Resultate lieferte; natürlich ist dies aber selten ganz genau der Fall. Selbst die besten und sorgfältigsten Analysen sind oft mit kleinen Fehlern behaftet, so daß der

Chemiker in Zweifel bleiben kann, was für eine Formel er für die analysirte Verbindung annehmen soll, wenn in einem Aequivalente derselben die einzelnen Elemente in einer großen Anzahl von Aequivalenten enthalten sind, so daß sein Aequivalentgewicht sehr hoch wird. Um diese Ungewißheit zu beseitigen, muß man neue Analysen mit noch größerer Sorgfalt ausführen, wobei man größere Mengen von Substanz anwendet und die Arbeit hauptsächlich in dem Sinne lenkt, daß die Bestimmung des ungewissen Elementes möglichst genau ausfällt. Oft bedient man sich auch der Methode der allmähligen Annäherung bei der Bestimmung des Aequivalentes einer Verbindung des fraglichen Körpers, wie wir dies beim chlorwasserstoffsauren Strychnin (§ 1230) beschrieben haben.

Auch von wahrscheinlichen Analogien in der Zusammensetzung, die zwischen dem fraglichen Körper und andern, womit er unverkennbar große Aehnlichkeit besitzt, läßt man sich in zweifelhaften Fällen leiten.

Wie sich später zeigen wird, enthalten alle organische Verbindungen, deren Zusammensetzung und Formel mit einiger Sicherheit bekannt ist (und deren giebt es jetzt eine große Menge), in ihrem Aequivalente eine paarige Anzahl von Kohlenstoff-Aequivalenten. Gewiß ist dies kein Zufall; es wird danach wahrscheinlich, daß wir das Aequivalent des Kohlenstoffs doppelt so groß annehmen müssen, als bisher. Zur Annahme der Zahl 75,0 für das Aequivalent des Kohlenstoffs wurden wir durch die Untersuchung seiner Oxyde geleitet; wie wir sahen, stellten sich diese dann dar:

Kohlenoxyd, als . . . . . CO,
Kohlensäure, als . . . . . CO^2,
Oxalsäure . . . . C^2O^3.

Unter diesen sehen wir nur in der Oxalsäure eine paarige Anzahl von Kohlenstoff-Aequivalenten, wie in den organischen Substanzen. Um das Aequivalent des Kohlenoxydes zu bestimmen, haben wir kein einziges direktes Mittel, weil dieser

Körper ganz indifferent ist und keine gute charakterisirte Verbindung eingeht; wir könnten deshalb ohne Hinderniß als die Formel des Kohlenoxydes C^2O^2 annehmen. Das Aequivalent der Kohlensäure ergiebt sich aus der Analyse der kohlensauren Salze. Nun haben wir zwei Reihen von kohlensauren Salzen, deren Formel nach dem bisher angenommenen Aequivalente: $RO.CO^2$ und $RO.2CO^2$ ist. Aber wir haben bisher noch nicht mit Entschiedenheit bestimmen können, welche von beiden die neutralen Salze bezeichnet. Wenn wir der allgemeineren Ansicht entgegen, die zweite Reihe als die der neutralen Salze ansehn, so würden wir dann für die beiden Reihen die Formeln: $2RO.C^2O^4$ und $RO.C^2O^4$ erhalten. In diesem Falle würde die Kohlensäure eine paarige Anzahl von Kohlenstoff-Aequivalenten enthalten.

Wie dem auch sein mag, man sucht in Betracht des obigen allgemeinen Satzes, eine Formel zu vermeiden, worin eine unpaarige Anzahl von Kohlenstoff-Aequivalenten vorkommt.

Bestimmung der Dampfdichte von flüchtigen Stoffen.

§ 1234. Wir haben bisher schon vielfach gesehn, daß bei der Bildung von gasförmigen Verbindungen aus gasförmigen Elementen stets eine sehr einfache Beziehung zwischen dem Volum der Bestandtheile und der resultirenden Verbindung existirt. Aber dies Gesetz gilt nicht blos für die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Körper, sondern es findet auch auf alle flüchtigen Körper Anwendung, wenn man dieselben bei einer hinlänglich hohen Temperatur betrachtet, wobei sie ganz in Gas verwandelt werden und wenn diese Temperatur hoch genug über dem Punkte liegt, wobei sich der Dampf wieder zur Flüssigkeit verdichtet, so daß er wenigstens annähernd den bei permanenten Gasen geltenden Gesetzen der Ausdehnung und Elasticität folgt. Wir haben ferner gesehn, daß die zusammengesetzten Gase, denen wir analoge chemische Formeln zuerkennen müssen, auch in einem Aequivalente eine gleiche Zahl von Dampfvolumen repräsentiren. So entsprechen immer vier Vo-

lumen Gas einem Aequivalente von Chlor-, Brom, und Jod-Wasserstoffsäure, die alle aus der Verbindung von 2 Vol. Wasserstoffgas mit 2 Vol. Chlor-, Brom- oder Jod-Gas entstehn. Auch bei den zahlreichen Kohlenwasserstoffen entsprechen einem Aequivalente, so wie wir es nach den beim ölbildenden Gase entwickelten Grundsätzen (§ 1231) annehmen, stets 4 Vol. Gas. Auch 1 Aeq. Alkohol wird durch 4 Vol. Gas repräsentirt, wenn wir für ihn die Formel $C^4H^6O^2$ annehmen. Mehrere organische Substanzen, die in ihrem chemischen Verhalten dem Alkohol ganz analog sind und denen man aus ähnlichen Gründen, wie oben (§ 1233) ganz analoge Formeln zuerkennen muß, repräsentiren ebenfalls in 4 Vol. Gas ein Aequivalent.

Beim Aether, dem wir die Formel C^4H^5O geben, entsprechen einem Aequivalente 2 Vol. Gas. Diejenigen organischen Substanzen, die wir nach ihrem chemischen Verhalten als Verbindungen betrachten, die dem Aether analog sind, repräsentiren ebenfalls 1 Aeq. in 2 Vol. Gas.

Man erkennt hieraus leicht, daß die Dampfdichte bei flüchtigen Verbindungen in vielen Fällen einen werthvollen Stützpunkt darbietet, wenn man für einen Stoff zwischen mehreren Formeln wählen muß, zumal wenn der Körper entweder noch weniger genau untersucht ist, oder wenn man nur wenige Zersetzungsprodukte von ihm kennt, oder endlich, wenn diese letzteren nur wenig charakterisirt sind.

Die Dämpfe mancher flüchtigen Verbindungen folgen schon den Gesetzen, die bei den permanenten Gasen gelten, wenn sie nur 30—40° über ihren Siedepunkt erhitzt sind; andere erst dann annäherungsweise, wenn sie 200—300° über jenen Punkt erhitzt werden. Nun können ja streng genommen, die Gesetze, nach denen sich verschiedene Gase verbinden, nur da gelten, wo die Gase in Betreff ihrer Elasticität dem Mariotte'schen Gesetze folgen und gleiche Ausdehnungscoefficienten darbieten. Es wird also nöthig sein, daß man sich bei der Bestimmung der Dampfdichte eines Körpers, im Vergleich zur Luft bei gleichem Druck und bei gleicher Temperatur, überzeugt, ob die Dichtigkeit constant bleibt, wenn man sie bei Temperaturen bestimmt, die

wenigstens um 50—60° von einander verschieden sind; erst wenn dieser Forderung genügt ist, darf man annehmen, das Gas habe sich bei der Bestimmung unter den für die permanenten Gase geltenden Umständen befunden, und dann erst darf man sich bei der Begründung der chemischen Formel des Stoffes auf die Bestimmung seiner Dampfdichte stützen.

Zur Erläuterung des oben Gesagten wollen wir ein paar Beispiele folgen lassen:

Die mit 1 Aeq. basischem Wasser verbundene Essigsäure, $C^4H^3O^3 + HO$, siedet bei gewöhnlichem Atmosphärendruck bei 120°; ihre Dampfdichte zur atmosphärischen Luft, unter gleichen Temperatur- und Druck-Verhältnissen ist folgende:

Bei 125°	3,180	200°	2,248
130	3,105	220	2,132
140	2,907	240	2,090
150	2,727	270	2,088
160	2,604	310	2,085
170	2,480	320	2,083
180	2,438	336	2,083
190	2,378		

Hier zeigt sich, daß die Dampfdichte der Essigsäure vom Siedepunkte bis zu einer Temperatur von 240°, also bis 120° über ihren Siedepunkt, fortwährend abnimmt, aber man sieht auch, daß von 240° bis auf 336° die Dampfdichte nicht mehr merklich abnimmt; also darf man nur diesen constanten Werth für die Dampfdichte zulassen, wenn man den Dampf der Essigsäure mit den permanenten Gasen vergleichen will.

Bei vielen flüchtigen Stoffen wird die Dampfdichte schon wenige Grade über deren Siedepunkt constant; so beim Alkohol, der bei 78,5° siedet; die gefundenen Dampfdichten sind:

Bei 88°	1,725
98	1,649
110	1,610
125	1,603

Bei 150°	. . . .	1,604
175	. . . .	1,607
200	. . . .	1,602

Schon von 110° an, also nur etwa 30° über dem Siedepunkte des Alkohols, bleibt die Dampfdichte im Wesentlichen constant.

§ 1235. Die Dampfdichte ist der Ausdruck des Verhältnisses zwischen dem Gewichte von einem gewissen Volum eines Gases und von einem gleichen Volum atmosphärischer Luft, vorausgesetzt, daß sich beide unter gleichem Drucke und auf gleicher Temperatur befanden. Das Gewicht eines beliebigen Volums V von atmosphärischer Luft kann leicht berechnet werden, wenn nur Druck und Temperatur, denen die Luft ausgesetzt war, bekannt sind. Wenn wir die bekannte Temperatur mit T und den bekannten Druck mit H_0 bezeichnen, so ergiebt sich das Gewicht P jenes Volumens von Luft, wenn V dasselbe in Cubikcentimetern ausdrückt,

$$P = 0{,}0012932^{gr} . V . \frac{1}{1 + 0{,}00367 . T} . \frac{H_0}{760} .$$

Die Spannkraft H_0 soll durch die Höhe der Quecksilbersäule bei 0°, die ihr das Gleichgewicht hält, in Millimetern ausgedrückt werden; T giebt die Temperatur eines Luftthermometers nach Centigraden an.

Um also die Dampfdichte eines Körpers zu bestimmen, braucht man nur das Gewicht P′ eines bekannten Volumens V von diesem Dampfe, bei der Temperatur T und unter dem Drucke H_0 bestimmen. Man befolgt hiebei zwei verschiedene Verfahrungsarten: beim ersten Verfahren mißt man das Volum von Gas, welches eine gewisse bekannte Gasmenge P′ des flüchtigen Stoffes bei der Temperatur T und dem Drucke H_0 einnimmt. Beim zweiten Verfahren verdampft man eine beliebige Menge der Substanz in einem Raume von bekanntem Inhalte und bestimmt durch den Versuch das Gewicht des Dampfes, welches jenen Raum erfüllt.

Bei der ersten Methode bedient man sich eines großen, genau nach Cubikcentimetern eingetheiten Glascylinders C (Fig. 611);

er wird sorgfältig getrocknet und, mit völlig trocknem Quecksilber gefüllt, in einen gußeisernen Kessel V gestellt, der mit recht trocknem Quecksilber gefüllt ist. Andererseits füllt man eine kleine Kugel (Fig. 612) völlig mit der fraglichen flüchtigen Flüssigkeit, nachdem sie vor der Lampe an den Spitzen geschlossen ist, bestimmt man genau das Gewicht der in der Kugel enthaltenen Flüssigkeit. Man läßt diese Kugel in den Cylinder C aufsteigen, der dann mit dem senkrecht gestellten äußeren Glascylinder umgeben wird. Der Cylinder C wird durch den Arm ab und die drei Stäbe efg senkrecht eingestellt. Man füllt den äußeren Cylinder mit Wasser, wenn der Versuch nicht mehr als 100° verlangt; im Wasser ist ein Thermometer t so befestigt, daß die Quecksilbersäule stets im Wasser eingetaucht ist. Der äußere Cylinder muß mindestens 5—6 Centimeter weniger als der Kessel im Durchmesser haben, so daß der Atmosphärendruck direkt auf eine ringförmige Oberfläche von Quecksilber wirkt, die sich zwischen der inneren Wand des Kessels und der äußern Wand des Glasmantels befindet und deren Niveau man scharf bestimmen kann mit Hülfe zweier Stellschrauben mit Stiften r, deren untere Spitze genau die Oberfläche des Quecksilbers berühren muß.

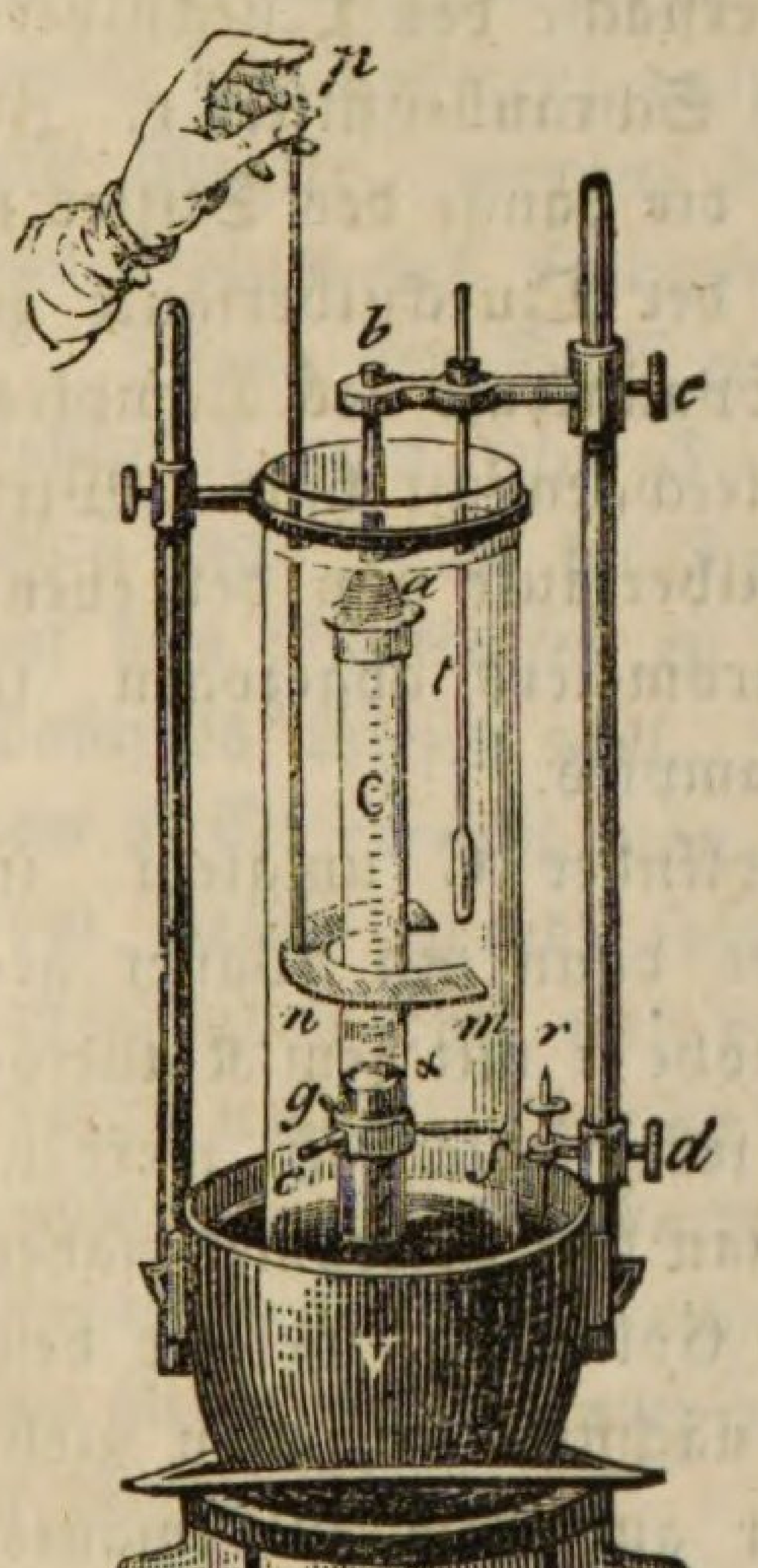


Fig. 611.



Fig. 612.

Wenn der Kessel auf diese Weise mit Allem vorgerichtet ist, so steigert man die Temperatur allmählig; durch die Ausdehnung der Flüssigkeit zerplatzt die Kugel sehr bald, und bei gehöriger Erhitzung verwandelt sich die Flüssigkeit in Dampf, so daß das Quecksilber in C zum Sinken kommt. Man erhitzt bis das Wasser im Glasmantel zum Kochen kommt, wobei die auf=

steigenden Dampfblasen in der ganzen Masse eine gleichförmige Temperatur wieder herstellen. Jetzt muß das Volum, welches der Dampf im Cylinder C einnimmt, genau gemessen werden, so wie auch der Druck unter dem er sich befindet. Um die Größe des letzteren zu bestimmen, stellt man zuerst die Spitze des Stiftes mit der Stellschraube genau auf das Niveau des Quecksilbers ein, was sich zwischen dem Kessel und dem Glasmantel befindet; mit Hülfe eines Kathetometers bestimmt man den Höhenunterschied zwischen der Oberfläche des Quecksilbers im Cylinder und der oberen Spitze des Schraubenstiftes **r**. Zu dieser gefundenen Differenz addirt man die Länge des Stiftes **r**, die schon bekannt ist, um die Höhe h der Quecksilbersäule zu erhalten, die, in Verbindung mit der Spannkraft des Dampfes, dem äußeren Atmosphärendruck das Gleichgewicht hält. Wird die auf 0° reducirte Höhe h der Quecksilbersäule von der ebenfalls auf 0° reducirten Höhe des Barometers abgezogen, so erhält man die Spannkraft H_0' des Dampfes.

Der Glasmantel, welcher den Cylinder C umgiebt, ist selten wirklich cylindrisch; wenn derselbe dann mit Wasser gefüllt ist, so können die Ablesungen der Höhe h mit dem Kathetometer in Folge der Lichtablenkungen sehr fehlerhaft werden. Um sich davon zu überzeugen, richtet man den Mikrometerfaden im Kathetometer auf den Theilstrich des Cylinders, welcher dem Niveau des inneren Quecksilbers am nächsten ist; man zieht dann mittelst eines Hebers das Wasser aus dem Glasmantel ab. Bleibt der Mikrometerfaden jetzt noch auf dem Theilstrich stehen, so kann man sich auf die Ablesung verlassen; zeigte er aber jetzt eine andere Einstellung, so stellt man den Mikrometerfaden auf's Neue auf den Theilstrich ein und bemerkt dabei den Weg, den der Nonius des Instrumentes durchläuft; dies Maaß ergiebt die Correction, welche bei der anfänglichen Ablesung der Höhe h anzubringen ist.

Wenn man kein Kathetometer zu seiner Disposition hat, so bestimmt man die Höhe h am einfachsten auf folgende Weise: man liest den Stand des inneren Quecksilbers sorgfältig auf der Theilung des Cylinders ab und stellt die untere Spitze des

Stiftes r genau auf die Oberfläche des äußeren Quecksilberringes ein. Das Wasser wird nun vollständig abgelassen und die letzten Tropfen mit Fließpapier fortgenommen. Man schüttet nun Quecksilber in den Kessel bis die Oberfläche des Quecksilbers gerade wieder die untere Spitze des Stiftes r berührt. Da nun der innere Quecksilber-Ring, welcher den Cylinder C umgiebt, mit dem äußeren Ringe, welcher den Glasmantel umgiebt, gleiche Höhe hat, so braucht man das Niveau nur auf der Theilung des Cylinders abzulesen. Die Höhe h ist dann gleich der Differenz zwischen dem letzten Stande und demjenigen Punkte, worauf das Quecksilber stehen blieb, als man das Volum des Dampfes ablas.

Wenn der Stoff einen sehr niedrigen Siedepunkt hat, so bestimmt man seine Dampfdichte bisweilen schon unter 100°. Man sucht dann die Temperatur in dem umgebenden Mantel auf dem Punkte fest zu erhalten, bei dem man das Volum des Dampfes ablesen will. Bei passender Leitung des Feuers unter dem Kessel erreicht man endlich den Moment, wo der Apparat vom Heerde gerade soviel Wärme empfängt, als er mit der umgebenden Luft und durch die Verdunstung des Wassers im Mantel verliert. Diesen Punkt, der oft 8—10 Minuten dauert, wählt man zur Beobachtung. Man muß dabei das Wasser im Mantel beständig umrühren, damit es in seiner ganzen Höhe eine gleichförmige Temperatur darbietet. Der Rührer pmn dient zu diesem Zwecke.

Soll das Volum des Dampfes bei einer Temperatur über 100° beobachtet werden, so muß man zur Füllung des Mantels statt des Wassers ein fettes Oel anwenden, was dann freilich möglichst durchsichtig und farblos sein muß. Ein solcher Versuch bietet größere Schwierigkeiten und nicht so genaue Resultate dar. Das Oel erkaltet in Folge seiner viel geringeren Wärmecapacität viel rascher als das Wasser in Berührung mit der äußeren Luft, und wenn die Temperatur des Oelbades constant erhalten werden soll, so muß das Quecksilber im Kessel viel stärker erhitzt werden. Dann entwickeln sich aber einerseits Quecksilberdämpfe in gefährlicher Menge, andererseits ist man

nicht sicher, ob nicht die innere Quecksilbersäule im Cylinder C eine viel höhere Temperatur hat, als das Oelbad. Wenn man endlich die Tension des Quecksilbers bei Temperaturen unter 100° ganz vernachlässigen kann (da sie bis dahin nicht ½ Millimeter erreicht), so darf dies bei höheren Temperaturen nicht mehr geschehen, sondern diese Tension, die mit der Spannkraft des Dampfes im gleichen Sinne wirkt, muß in Rechnung gebracht werden. Aus diesen verschiedenen Gründen ist es nicht zweckmäßig, das eben beschriebene Verfahren bei Temperaturen über 150° oder 175° anzuwenden.

§ 1236. Die zweite Methode kann bei jeder beliebigen Temperatur angewandt werden, wofern man sich nur Gefäße verschaffen kann, die bei sehr hohen Temperaturen weder ihre Form verlieren, noch angegriffen werden.

Man bedient sich eines Glaskolbens A (Fig. 613), von 400—500 Cubikcentimeter Inhalt, der zu einer offnen und umgebogenen Spitze ausgezogen wird, wie dies die Figur zeigt. Zuerst werden die inneren Wände des Kolbens vollständig ausgetrocknet, indem man die Spitze mit einer Luftpumpe verbindet und mehrmals leer pumpt, worauf man jedesmal wieder Luft eintreten läßt. Man stellt den Kolben dann auf die Wage, und daneben in den Kasten ein Thermometer. Nach einer Viertelstunde, wo man annehmen kann, daß er die Temperatur der umgebenden Luft angenommen hat, be-

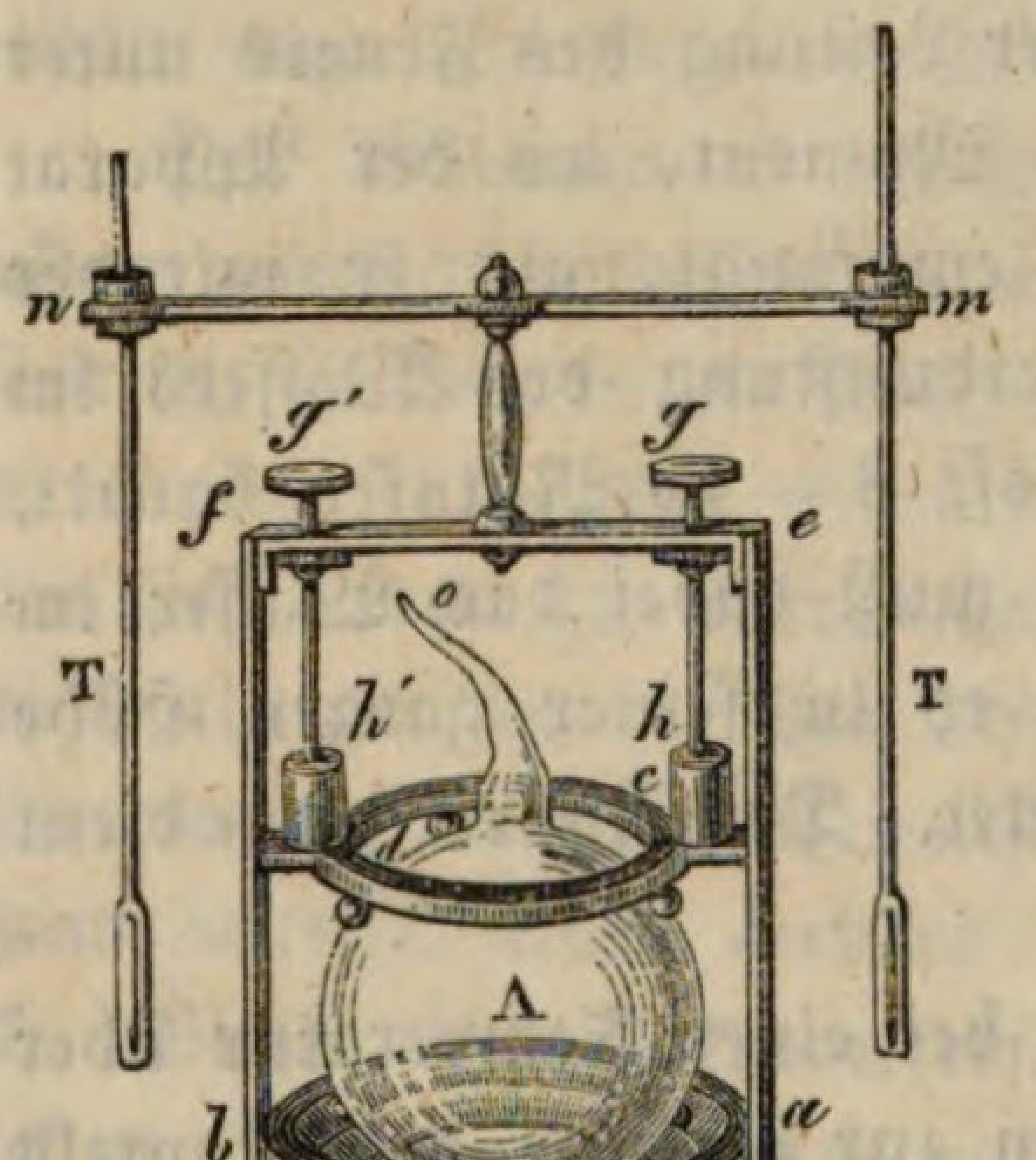


Fig. 613.

stimmt man genau sein Gewicht P; gleichzeitig liest man den Stand des Thermometers t und die Höhe des Barometers H ab. Das gefundene Gewicht ist die Summe aus dem Gewichte p der im Kolben enthaltenen Luft und dem Gewichte des leeren Kolbens für sich. Gesetzt V drücke den Inhalt des Kolbens in Cubikcentimetern aus, was wir gleich zu bestimmen lernen

werden, so ergiebt sich das Gewicht p der im Kolben enthaltenen Luft,

$$p = 0{,}0012932^{gr} . V . \frac{1}{1 + 0{,}00367 . t} . \frac{H_0}{760} .$$

So ist also das Gewicht des leeren Kolbens (P — p).

Man bringt nun etwa 10 Gramm von der flüssigen Substanz, deren Dampfdichte bestimmt werden soll, in den Kolben, der von einem kupfernen Halter getragen wird; die offene Spitze ist dabei aufwärts gerichtet, weil dann der entwickelte Dampf die Luft leichter austreibt. Der Halter kann verschiedene Formen haben; so wie er in Fig. 613 dargestellt ist, besteht er in zwei Metallringen: der untere Ring ab wird von 3 kleinen Füßen getragen, so daß er 3 Centimeter über dem Boden steht; er trägt die beiden Stäbe ae und bf, die durch die Querleiste ef verbunden sind. Der obere Ring cd ist vermittelst zweier Ansatzstücke in den Stäben ae und ef verschiebbar befestigt. Der Kolben A wird zwischen beiden Ringen fest und unverrückbar eingestellt, und zwar mittelst der zwei Korke hh'' die durch die beiden Schrauben gg' angedrückt werden. Auf einem vertikalen Träger ruht der Querstab mn mit zwei darin befestigten Thermometen T, T, deren Kugeln in der Höhe vom Mittelpunkt des Kolbens aufgestellt sein müssen. Da der Querstab mn beweglich ist, so kann man die Thermometer an verschiedenen Punkten des Bades einstellen, um zu prüfen ob dasselbe auch überall die gleiche Temperatur darbietet. Der Halter ist schwer genug, um den Kolben mit demselben in Wasser oder in Salzlösungen zum Sinken zu bringen.

Das flüssige Bad, worin der Kolben erhitzt wird, ist in einem eisernen Kessel enthalten. Will man nicht über 100° erhitzen; so füllt man die Schaale mit Wasser; für Temperaturen zwischen 100 und 125° bedient man sich einer gesättigten Chlorcalciumlösung. Von 125—250° dient ein fettes Oel, und zwar am besten ein animalisches Oel, wie das aus Ochsenfüßen; solche Oele entwickeln überhaupt weniger Dampf als die andern, aber im Besondern auch weniger scharfe Dämpfe als die fetten Oele der Pflanzensaamen. Bei noch höherer Temperatur

bedient man sich eines Metallbades aus einer Legirung von Blei, Wismuth und Zinn.

In Fig. 614 ist ein einfacherer Halter dargestellt, als in Fig. 613, der mehrere Vortheile vor jenem vorigen voraus hat. Er besteht aus einer Eisenstange tp, die mit einer Klemmschraube auf einem der Griffe des Kessels V befestigt wird. Auf diesem Eisenstabe läßt sich der niedergebogene eiserne Arm auf und niederschieben; an diesem Arme ist unten der Ring gh befestigt, worauf der Kolben A zu stehen kommt. Ein anderer Ring ef läßt sich auf dem Arme cd auf und niederschieben und in beliebiger Höhe durch die Schraube i einstellen. Mittelst dieses Ringes wird der Kolben in eine feste unverrückbare Stellung gebracht. Man braucht nun den Arm cd nur am Hauptträger tp herabzulassen, um den Kolben beliebig tief in das Bad in V zu senken. Man stellt dann die Klemmschraube ein. Bei Metallbädern müssen diese natürlich vorher geschmolzen werden.

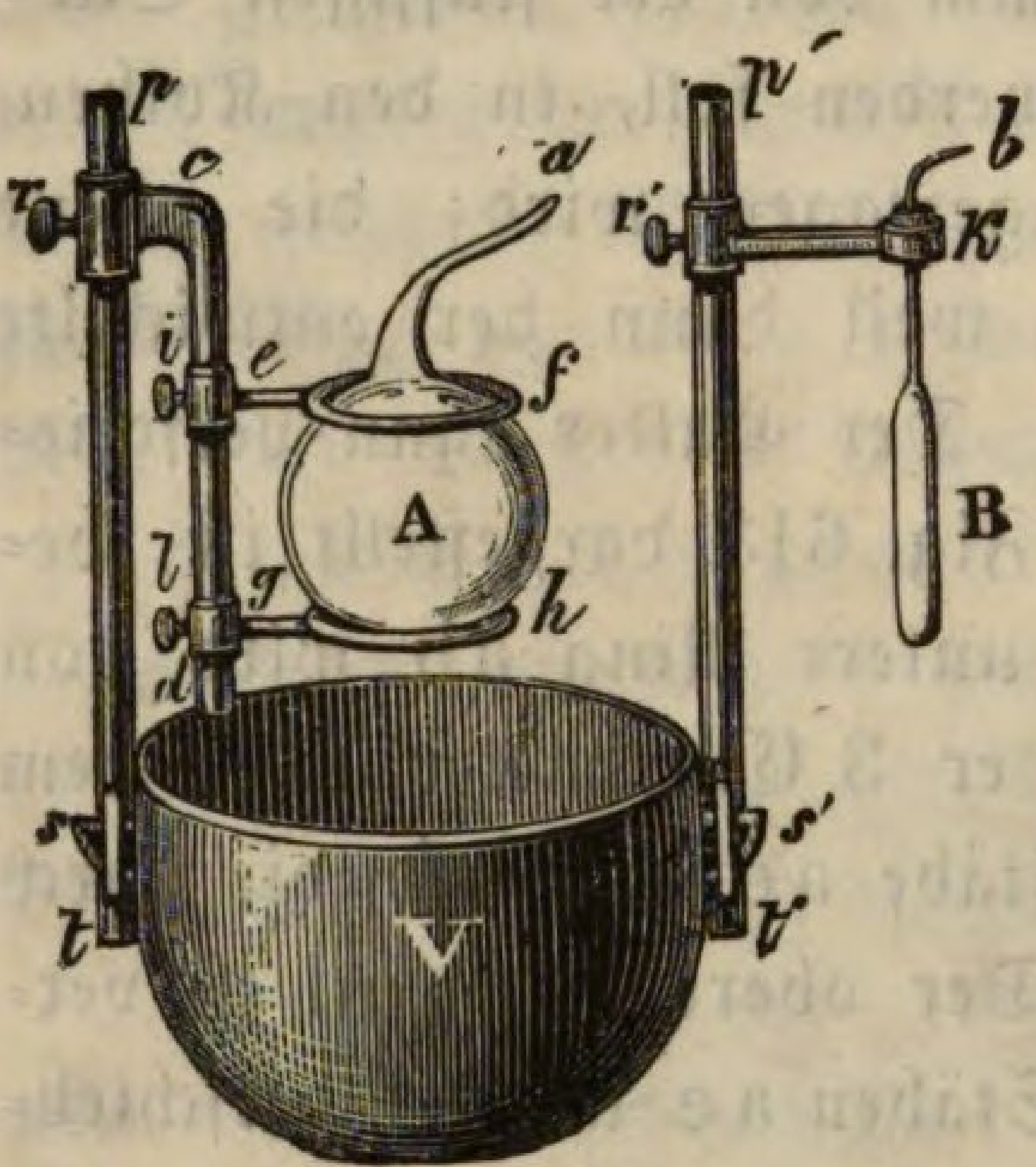


Fig. 614.

Ein zweiter Träger t′p′, der auf dem Griffe s′ des Kessels ruht, trägt das Thermometer, und zwar ein Luftthermometer, ganz ähnlich wie wir es in folgender Anmerkung beschreiben werden.

Man erhitzt das Bad allmählig, so daß die Temperatur langsam aber ununterbrochen steigt. Wenn endlich der Siedepunkt der Flüssigkeit erreicht ist, so treibt der Dampf die im Kolben enthaltene Luft aus dem Kolben und beginnt selbst aus der Spitze a zu entweichen. Wenn es eine kostbare Substanz ist, so kann man sie größtentheils wieder gewinnen, wenn man ein Rohr vorlegt, was an einem Ende geschlossen ist. Man steigert dann die Temperatur fortwährend rasch bis zu dem Punkte, wobei man die Dichtigkeit des Dampfes bestimmen will. Darauf werden alle Züge des Ofens geschlossen,

und man erwartet unter fortwährendem Umrühren des Bades den Augenblick, wo die Temperatur stationär wird. Man liest nun das Thermometer ab; nachdem man noch zuvor durch Erwärmen mit einer Weingeistlampe aus dem Halse des Kolbens alle dort etwa verdichteten Theilchen von Flüssigkeit vertrieben hat, schließt man rasch die Spitze a vor der Lampe und liest die Barometerhöhe **H′** ab.

Man nimmt jetzt den Kolben aus dem Bade und läßt ihn erkalten. Die Temperatur T des Quecksilberthermometers bedarf einer Correction, die bei hohen Temperaturen nicht unwesentlich ist; nämlich deshalb, weil ein kleiner Theil der Quecksilbersäule nicht in das erhitzte Bad eingetaucht war und deshalb eine niedrigere Temperatur behalten hat. Wenn t die Temperatur bezeichnet, die ein kleines Thermometer angeben wird, wenn sein Behälter mit dem Rohr des Hauptthermometers bei der halben Höhe der Quecksilbersäule, die sich über das Niveau des Bades erhebt, in einiger Berührung steht, wenn ferner ϑ den Theilstrich des Hauptthermometers angiebt, der sich 2—3 Centimeter über der Oberfläche des Bades befindet, so kann man annehmen, daß $(T-\vartheta)$ den Theil der Quecksilbersäule bezeichnet, der sich in der mittleren Temperatur t befindet. Dieser Theil würde sich beim Erhitzen von t auf T um $(T-\vartheta) \cdot \frac{T-t}{6380}$ ausdehnen. Um also die wirkliche Temperatur T′ des Bades zu erhalten, muß man zu der abgelesenen Temperatur T noch die Zahl hinzufügen, welche durch $(T-\vartheta) \cdot \frac{T-t}{6380}$ ausgedrückt wird.

Aber die Temperatur T′ bezieht sich nur auf ein Quecksilberthermometer, und es fragt sich, welche Temperatur T″ am Luftthermometer derselben entspricht. Die Quecksilberthermometer stimmen wohl bei 0° und 100° untereinander überein; aber über 100° weichen sie häufig sehr von einander ab. Dieser Uebelstand rührt davon her, daß die verschiedenen Arten von Glas, woraus sie verfertigt sind, in der Wärme ungleiche Ausdehnung erleiden. Die folgende Tabelle enthält die Angaben für die gleiche Temperatur von folgenden

Thermometern: 1) ein Quecksilberthermometer, aus der Glasmasse der gewöhnlichen chemischen Glasröhren von Paris; 2) ein Quecksilberthermometer aus Krystallglas von Choisy-le-Roi; 3) ein Luftthermometer mit Luft von constantem Volum und veränderlichem Drucke:

Gleichzeitige Temperaturen

am Quecksilberthermometer aus gewöhnlichem Glas:	am Quecksilberthermometer aus Krystallglas:	am Luftthermometer:
100°	100°	100°
109,98	110,05	110
119,95	120,12	120
129,91	130,20	130
139,85	140,29	140
149,80	150,40	150
159,74	160,52	160
169,68	170,65	170
179,63	180,80	180
189,65	191,01	190
199,70	201,25	200
209,75	211,53	210
219,80	221,82	220
229,85	232,16	230
239,90	242,55	240
250,05	253,60	250
260,20	263,44	260
270,38	273,90	270
280,52	284,48	280
290,80	295,10	290
301,08	305,72	300
311,45	316,45	310
321,80	327,25	320
332,40	338,22	330
343,00	349,30	340
354,00	360,50	350

Bei Temperaturen über 300° ersetzt man aber am besten das Quecksilberthermometer durch ein Luftthermometer, sobald große Genauigkeit in der Temperaturbestimmung nothwendig wird. Ganz unerläßlich wird aber die Anwendung des Luftthermometers, sobald die Temperatur über 350° steigt, weil bei dieser Temperatur das Quecksilber zum Sieden kommt und zwar bei gewöhnlichem Atmosphärendrucke. Dies Sieden tritt schon bei etwas niedrigeren Temperaturen ein, wenn die Thermometer gut von Luft gereinigt und nicht so eng sind, daß das Quecksilber bei seiner Ausdehnung großen Widerstand findet. In der unten stehenden Note*) ist die Einrichtung und Benutzung des Luftthermometers näher beschrieben.

Wenn der Kolben A gut getrocknet und erforderlichen Falls mit Alkohol abgewaschen ist, so bestimmt man genau sein Gewicht P′. Man sucht dies, wo möglich, unter denselben Ver-

---

*) Das bei diesen Versuchen angewandte Luftthermometer besteht in einem einfachen cylindrischen Glasbehälter, von etwa 2 Centimeter Durchmesser und 12—15 Centim. Länge, der in ein Haarröhrchen von 1—2 Millim. Durchmesser endigt. Das Haarröhrchen ist rechtwinklig umgebogen und an seinem Ende ausgezogen. Man senkt den Behälter ab in das Bad, neben den Kolben, worin der Dampf erzeugt werden soll. Zuerst trocknet man den Behälter ab vollständig aus, indem man ihn mehrmals auspumpt und darauf Luft eintreten läßt, die durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet ist. Wenn dann die Temperatur des Bades stationär auf dem Punkte geworden ist, bei dem man die Bestimmung machen will, so schließt man, zugleich mit der Spitze des Kolbens, auch die des Luftthermometers vor der Lampe.

Der Luftbehälter wird nun auf das Metallgestell in Fig. 615 gestellt; das Röhrchen geht durch den Kork, womit die im Mittelpunkt der Scheibe gh angebrachte Oeffnung verschlossen ist. Die umgebogene Spitze cd taucht in eine kleine Quecksilberwanne. Die äußerste Spitze wird mit einer kleinen Zange abgebrochen; das Quecksilber steigt im Rohr empor und erfüllt theilweise dessen Behälter. Man umgiebt den Behälter ab mit zerstoßenem Eis, um die darin enthaltene Luft auf 0° abzukühlen und verschließt dann die Spitze mit einem Wachskügelchen. Um diese Arbeit leicht und ohne Aenderung des Quecksilberniveaus in der Wanne A auszuführen, bedient man sich eines eisernen Löffelchens u, das an das Ende des Stäbchens uv

hältnissen von Temperatur und Druck auszuführen, als bei der Wägung des leeren Kolbens. Wären Temperatur und Druck

---

gelöthet ist; dies Stäbchen ist auf dem horizontalen Arme vs verschiebbar, und dieser Arm ist auf dem vertikalen Stabe st beweglich. Der horizontale Arm vs wird in einer passenden Höhe eingestellt, so daß die Höhlung des mit Klebwachs erfüllten Löffelchens gerade in der Höhe und Richtung der offnen Spitze des Haarröhrchens cd aufgestellt ist. Um nun diese Spitze zu verschließen, braucht man nur das Stäbchen uv auf dem Arme us gegen die Spitze vorzuschieben. Dann stellt man die untere Spitze i der Stellschraube ki genau auf das Niveau des Quecksilbers in der Wanne ein; das Eis, womit der Luftbehälter ab umgeben ist, wird entfernt, und wenn die darin aufgestiegene Quecksilbersäule die Temperatur der äußeren Luft angenommen hat, so mißt man mittelst eines Kathetometers genau die Höhendifferenz zwischen dem Niveau des Quecksilbers im Behälter ab und der oberen Schraubenspitze. Fügt man der gemessenen Differenz noch die Länge des Schraubenstiftes ki hinzu, so erhält man die Höhe h der Quecksilbersäule die in den Luftbehälter aufgesogen ist. Gesetzt h_0 bezeichne diese Höhe nachdem sie auf 0' reducirt ist, H_0 bezeichne die auf 0° reducirte Barometerhöhe, in dem Augenblicke, wo man die Spitze d mit Wachs verschloß, so drückt $(H_0 - h_0)$ die Spannkraft der Luft im Behälter ab bei der Temperatur 0° aus. Das Luftthermometer wird nun mit dem darin enthaltenen Quecksilber gewogen; mag dies Gesammtgewicht Q sein. Man füllt es nun vollständig mit Quecksilber, was man darin zum Sieden erhitzt, um die letzten Luftblasen auszutreiben. Die Spitze cd muß während dieser Zeit in ein Schälchen mit Quecksilber getaucht sein.

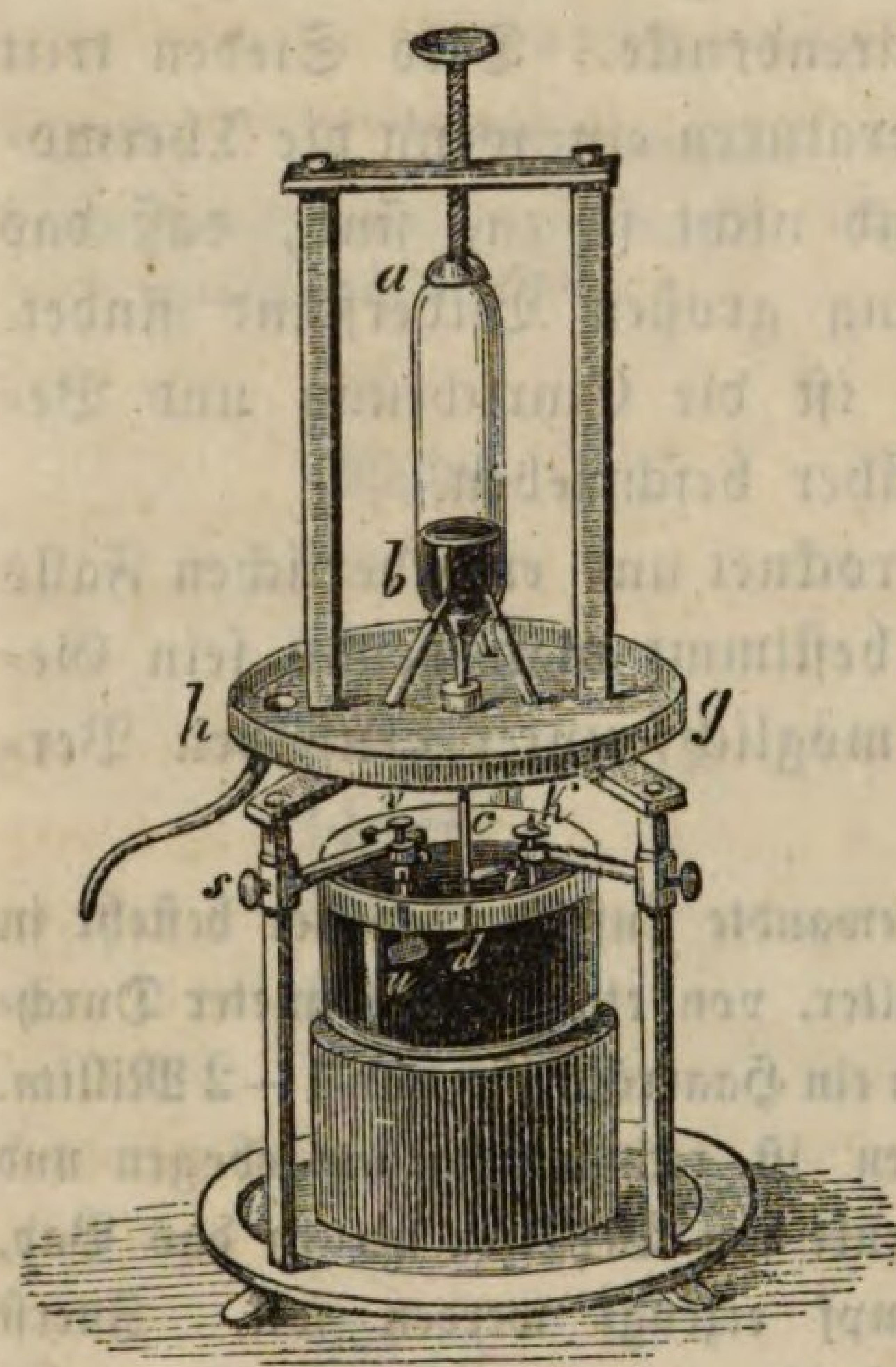


Fig. 615.

Nach dem Erkalten des Apparates umgiebt man ihn mit zerstoßenem schmelzendem Eis; er wird wieder gewogen. Sein Gewicht ist nun Q'.

indessen bedeutend anders geworden als das vorige Mal, so müßte bei dieser zweiten Wägung eine kleine Correction ange-

---

Das Quecksilber wird dann ausgeleert und der leere Apparat gewogen; wenn das Gewicht des Glases q ist, so ist $(Q'-q)$ das Gewicht des Quecksilbers, was bei 0° das Luftthermometer vollständig erfüllt, und $(Q-q)$ ist das Gewicht des Quecksilbers, welches in das Thermometer eingedrungen war, als dieses auf dem Gestelle hg stand. $(Q'-Q)$ ist also das Gewicht des Quecksilbers, was dasselbe Volum erfüllt, wie die im Thermometer gebliebene Luft, bei 0° und unter dem Drucke (H_0-h_0). Wenn man mit δ die Dichtigkeit des Quecksilbers bei 0° bezeichnet, so drückt $\frac{Q'-q}{\delta}$ den Inhalt des Thermometers in Kubikcentimetern aus, und $\frac{Q'-Q}{\delta}$ das Volum, welches bei 0° die Luft einnimmt, die im Apparate zurückgeblieben war, als man die Spitze mit Wachs verschloß.

Bei der Temperatur T ist der Inhalt des Thermometers also $\frac{Q'-q}{\delta}(1+kT)$. Das Luftvolum $\frac{Q'-q}{\delta}$ von 0° und unter dem Drucke (H_0-h_0) nimmt also bei der Temperatur T und unter dem Drucke H'_0 das Volum $\frac{Q'-q}{\delta}(1+kT)$ ein. Die Volumänderung, welche ein Luftvolum $\frac{Q'-Q}{\delta}$ von 0° und unter dem Drucke (H_0-h_0) erleiden wird, wenn es der Temperatur T und dem Drucke H'_0 ausgesetzt wird, läßt sich nach den bekannten Gesetzen der Ausdehnung der Luft durch Veränderungen der Temperatur und des Drucks berechnen. Dieses veränderte Volum ergiebt sich nach jenen Gesetzen berechnet:

$$\frac{Q'-Q}{\delta}(1+0{,}00367\,.\,T)\,\frac{H_0-h_0}{H'_0};$$

man hat also:

$$\frac{Q'-Q}{\delta}(1+0{,}00367\,.\,T)\,\frac{H_0-h_0}{H'_0}=\frac{Q'-q}{\delta}(1+kT)$$

und daraus:

$$\frac{1+kT}{1+0{,}00367\,.\,T}=\frac{Q'-Q}{Q'-q}\cdot\frac{H_0-h_0}{H'_0}.$$

Man kann aus dieser Gleichung den Werth von T finden; aber man braucht ihn gar nicht zu kennen, wenn man nur die Dampfdichte berechnen will, denn diese Dampfdichte wird ausgedrückt durch

bracht werden, wobei wir uns aber nicht aufhalten wollen, da sie im Allgemeinen ganz vernachlässigt werden kann.

$$\frac{P'-P+p}{0{,}0012932 \,.\, V \,.\, \frac{1+kT}{1+0{,}00367 \,.\, T} \,.\, \frac{H'_0}{760}}$$

Wenn wir für $\frac{1+kT}{1+0{,}00367 \,.\, T}$ den eben gefundenen Werth einsetzen, so erhalten wir für die Dampfdichte den Ausdruck:

$$\frac{P'-P+p}{0{,}0012932 \,.\, V \,.\, \frac{Q'-Q}{Q'-q} \,.\, \frac{H_0-h_0}{760}}$$

Das (§ 1236) beschriebene Verfahren zur Bestimmung der Dampfdichte kann bei allen flüchtigen organischen wie unorganischen Substanzen angewandt werden, wenn man dabei eine Temperatur von 500° nicht zu überschreiten braucht; bei höheren Temperaturen bietet seine Anwendung aber große Schwierigkeiten dar, weil das Glas erweicht und der Kolben unter dem Drucke des Metallbades, worin man ihn erhitzen muß, seine Form verliert. Durch folgende Anordnungen kann man noch von 600—650° genaue Resultate erhalten:

Man bedient sich zweier gleichlanger und gleichweiter Röhren ab, a'b' (Fig. 616) aus möglichst schwer flüssigem Glase. Eine von diesen Röhren dient hiebei als Luftthermometer, in der andern wird die flüchtige Substanz in Dampf verwandelt. Diese zweite besteht in dem Behälter a'b', aus dem haarförmigen Zwischenrohr b'c' und aus dem weiteren Theile c'd', worin sich der Theil der verflüchtigten Substanz verdichtet, der aus dem Behälter a'b' entwichen ist. Das Luftthermometer endigt in ein Haarröhrchen bc an dessen Ende ein kleiner stählerner Hahn r gekittet ist. Die beiden Röhren liegen neben einander in dem von drei parallelen Blechscheiben mn, m'n', m''n'' gebildeten Träger; eiserne Stäbchen tm, t'n

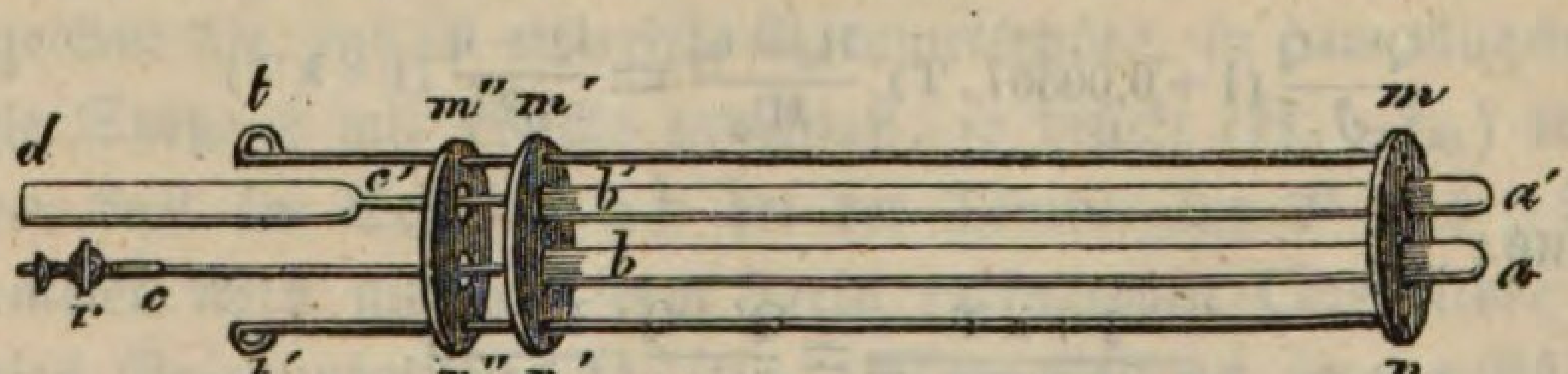


Fig. 616.

verbinden diese Scheiben. Das Luftthermometer ist vorher mit trockner Luft gefüllt, und in das Rohr a'b'c' eine gewisse Menge von Substanz gebracht, deren Dampfdichte bestimmt werden soll. Das Ganze wird nun

P′—(P—p) stellt also das Gewicht der flüchtigen Substanz dar, die im Kolben geblieben ist. Man bricht nun die

---

in dem aus 2 oder 3 concentrischen Blechröhren, die an einem Ende geschlossen und 1 Centimeter weit von einander entfernt sind, bestehenden Apparate (Fig. 617) erhitzt. Diese Röhren liegen in einem gußeisernen Rohr klpq, was auf einen halbcylindrischen Rost gelegt wird, so daß man es ganz mit Kohlen umgeben kann.

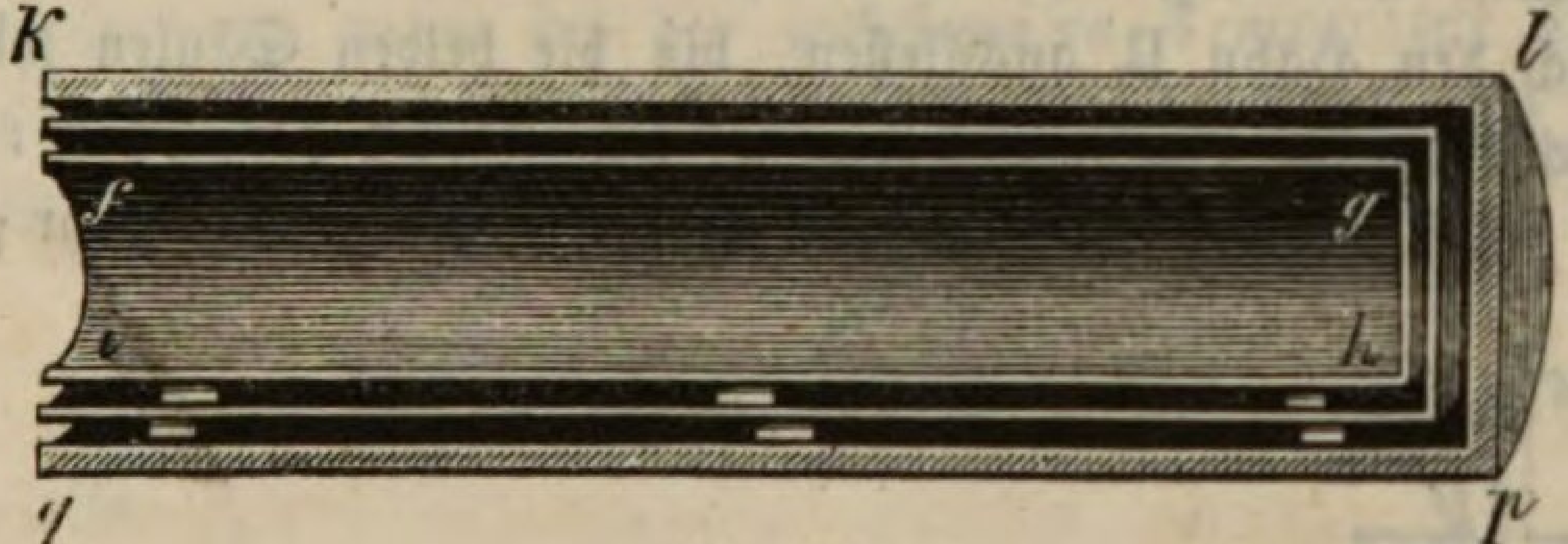


Fig. 617.

Wenn der Apparat so vorgerichtet ist, so füllt man den Rost mit glühenden Kohlen und steigert die Temperatur rasch, wobei man sorgfältig jede Veranlassung zu einer augenblicklichen Abkühlung vermeidet. Wenn die flüchtige Substanz destillirt ist, und der Ueberschuß sich im kalten Theile des Rohrs c′d′ verdichtet hat, so steigert man die Temperatur, falls sich das Glas nicht erweicht, noch höher, aber jetzt so langsam als möglich. Nun wird gleichzeitig der Hahn r des Luftthermometers geschlossen und die Spitze des Haarrohrs b′c′ am Dampfbehälter a′b′ zugeschmolzen. Man liest die Höhe H′ des Barometers ab, nimmt die beiden Röhren mit ihrem Träger heraus und läßt sie erkalten.

Um die Temperatur, welcher das Luftthermometer ausgesetzt gewesen, genau zu bestimmen, setzt man das Thermometer mit dem Manometer (Fig. 618) in Verbindung. Dieser Apparat besteht aus zwei Röhren fg, hi, die in eine Metallfassung R mit einem Hahne eingekittet sind. Das Rohr hi ist am obern Ende offen. Das Rohr fg endigt in ein umgebogenes Haarrohr, worauf eine Stahlfassung f gelöthet ist. In Fig. 619 ist ein Durchschnitt des Hahnstückes r, welches auf dem Luftthermometer befestigt ist, dargestellt und daneben ein Durchschnitt der Fassung f am Manometer. Wie man sieht, endigt das Hahnstück R in eine flache Ebene ab und einen daraus vorspringenden Kegel o, das zweite Stück endigt mit einer flachen Ebene ab und einen darin vertieften Hohlkegel o′; wie die beiden Endflächen genau auf einanderschließen, so schließt auch der Kegel o genau in

Spitze des Kolbens unter Quecksilber ab; durch den Luftdruck steigt das Quecksilber in den Kolben und erfüllt ihn vollständig,

---

die Vertiefung o'. Um also luftdichten Schluß zu erlangen, braucht man nur beide Stücke, nachdem man etwas geschmolzenes Kautschuk darüber gebracht hat, mittelst der Preßschraube (Fig. 620) gegen einander zu pressen.

Das Manometer wird mit Quecksilber gefüllt, ehe man das Luftthermometer daran befestigt. Dieses letztere wird dann vollständig mit geschmolzenem Eis umgeben; man läßt das Quecksilber aus dem Manometer durch den Hahn **R** ausfließen, bis die beiden Säulen **gh** und **ki** eine beträchtliche Höhendifferenz zeigen. Dann wird der Hahn **r** geöffnet; es dringt ein Theil der Luft aus dem Behälter **ab** in das Rohr **gh**. Man

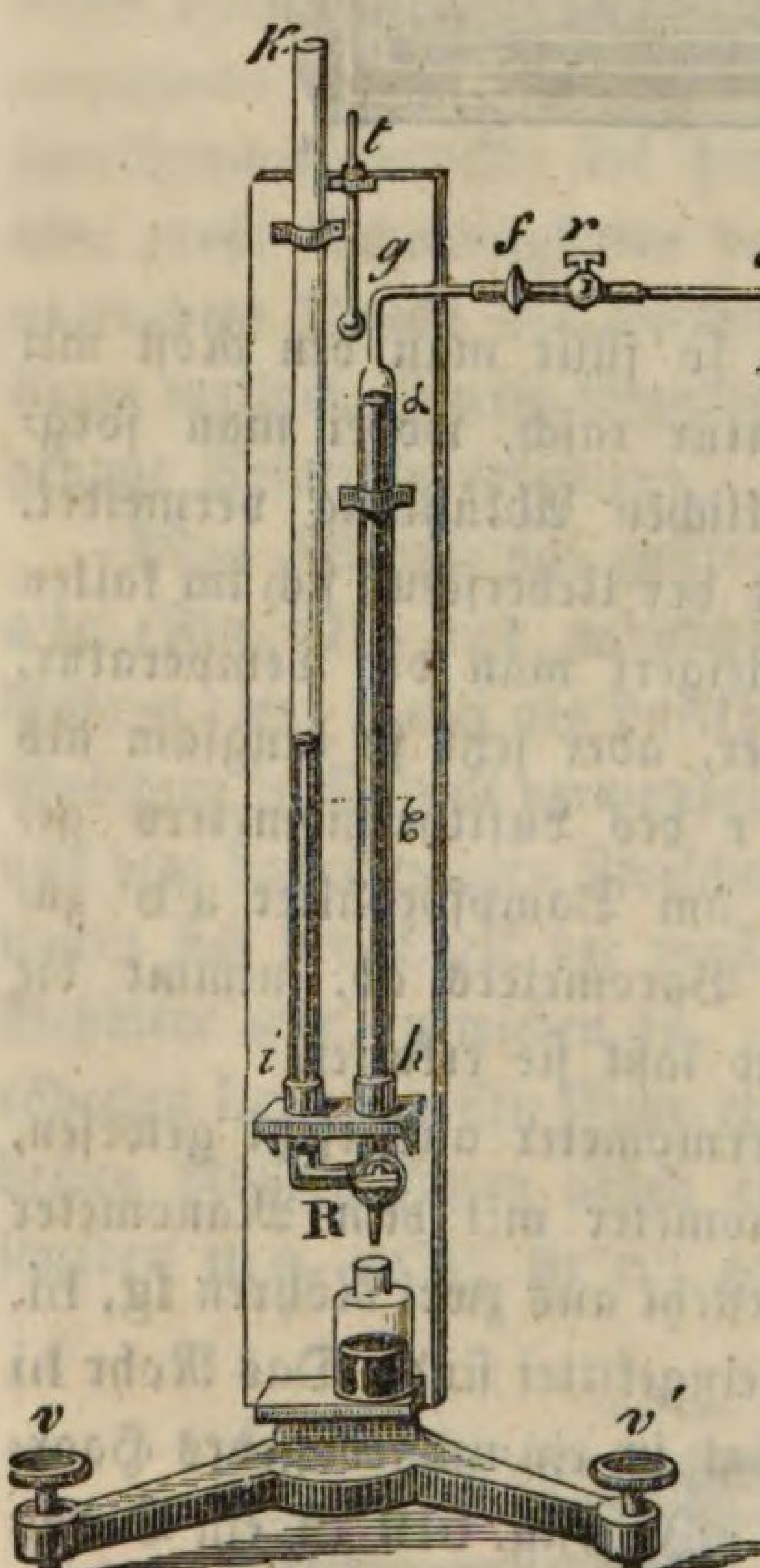


Fig. 618.

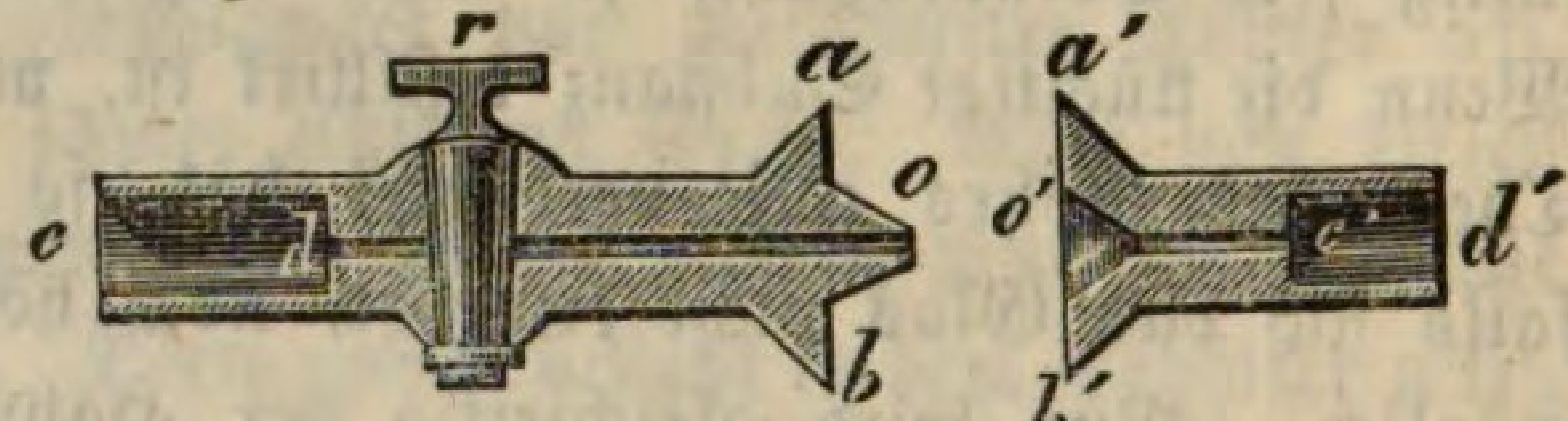


Fig. 619.

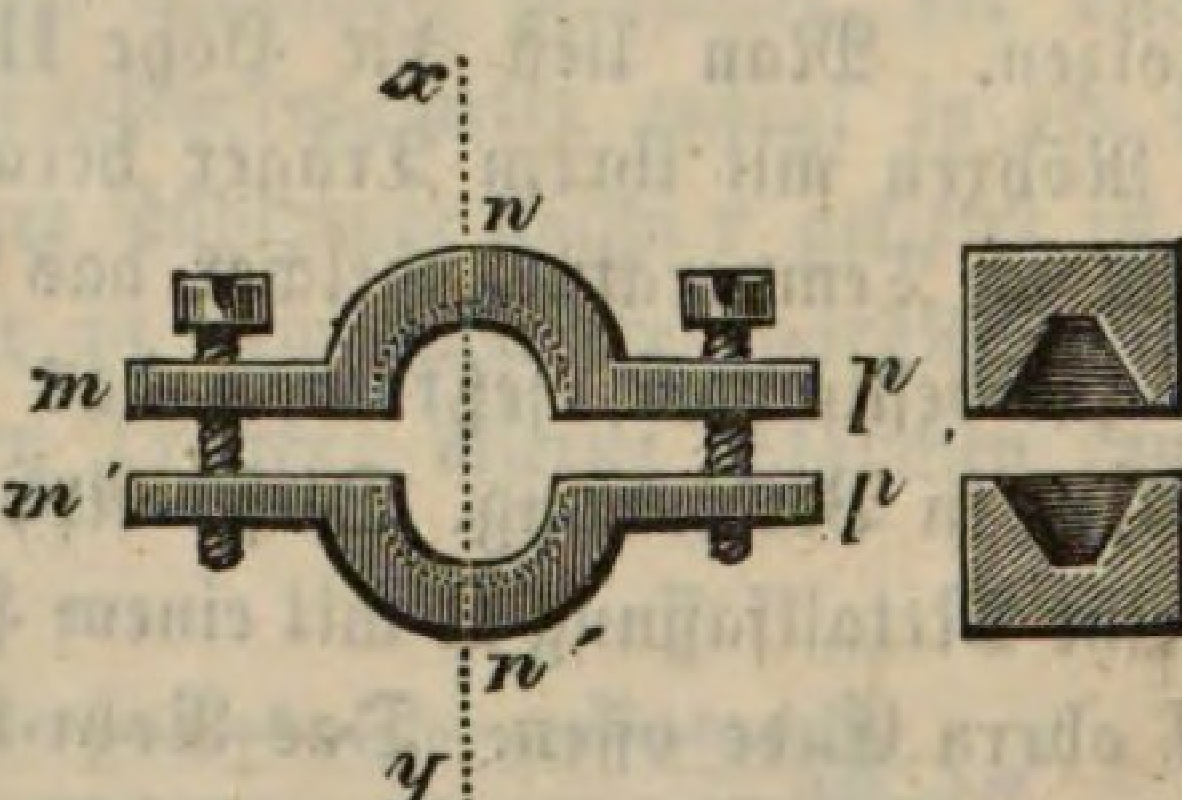


Fig. 620.

schüttet nun vorsichtig Quecksilber in das Rohr **ki**, bis dasselbe im Rohr **gh** genau den Strich *α* erreicht hat. Jetzt wird mit dem Kathetometer die Höhendifferenz **h** beider Quecksilbersäulen gemessen; man notirt die Temperatur ϑ des kleinen Thermometers **t**, welches neben dem Manometer angebracht ist, so wie die Höhe **H''** des Barometers. Das Luft-

falls die Luft vom Dampfe vollständig ausgetrieben war. Wir wollen hier annehmen, daß dies vollständig geschehen sei. Man

---

Volum erfüllt dann den Raum V', der dem Inhalte des Luftthermometers abc bei 0° entspricht und den Raum v im Manometer bei der Temperatur ϑ. Das Gewicht dieser Luft ist:

$$0{,}001293^{gr}\left[V' + v\,\frac{1}{1+0{,}00367.\vartheta}\right]\frac{H_0 - h_0}{760};$$

Dieselbe Luftmenge nahm bei der unbekannten Temperatur T, in dem Augenblicke wo man die Hähne schloß, das Volum V'(1+kT) ein, und ihr Gewicht ist ausgedrückt durch

$$0{,}0012932^{gr}.V'\,\frac{1+kT}{1+0{,}00367.T}\cdot\frac{H'_0}{760},$$

Man hat also

$$0{,}0012932\left[V'+v\,\frac{1}{1+0{,}00367.\vartheta}\right]\cdot\frac{H_0-h_0}{760}=0{,}0012932.V'.\frac{1+kT}{1+0{,}00367.T}\cdot\frac{H'_0}{760},$$

woraus

$$\frac{1+kT}{1+0{,}00367.T}=\left[1+\frac{v}{V'}\cdot\frac{1}{1+0{,}00367.\vartheta}\right]\frac{H_0-h_0}{H'_0}$$

Auf der letzten Seite dieser Gleichung kommen nur bekannte Größen vor, mit Ausnahme von $\frac{v}{V'}$; aber dies Verhältniß wird auf folgende Weise gefunden: Wenn das Rohr abc vom Manometer losgemacht ist füllt man das Rohr gh vollständig mit Quecksilber; indem man dann den Hahn R in die Stellung von Fig. 618 bringt, läßt man vorsichtig aus dem Arme gh Quecksilber ausfließen, bis es gerade am Striche α steht. Das ausfließende Quecksilber wird gewogen und aus diesem Gewichte ergiebt sich das Volum v. Man läßt das Quecksilber nun aus gh noch weiter ausfließen, bis sein Niveau am Striche ζ, der unteren Marke am Rohr gh, steht. Auch diese Quecksilbermenge wird gewogen. Sie entspricht dem Volum v', welches einen bedeutenden Bruchtheil vom Inhalte des Thermometerrohrs betragen muß. Wenn dies ermittelt ist, so fügt man das Luftthermometer, dessen Behälter ab die Temperatur der umgebenden Luft hat, wieder an das Manometer. Die beiden Quecksilbersäulen stehen im Manometer im gleichen Niveau, das gesammte Luftvolum im Thermometer und Manometer (von a bis α) ist (V'+v) unter dem äußeren Drucke H. Man läßt das Quecksilber aus beiden Schenkeln

kehrt nun den Kolben um; wenn die flüchtige Substanz flüssig ist, so steigt sie in den Hals des Kolbens empor, und kann

---

des Manometers bis zum Striche ζ abfließen, indem man den Hahn R wie in der Figur stellt. Jetzt steht das Quecksilber in beiden Schenkeln nicht mehr in gleichem Niveau, man mißt die Höhendifferenz h. Die Luft erfüllt jetzt das Volum $(V' + v + v')$ unter dem Drucke $(H - h)$; und nach dem Mariotte'schen Gesetze ist

$$\frac{V' + v}{V' + v + v'} = \frac{H - h}{H}.$$

Hieraus wird das Volum V gefunden.

Es bleibt jetzt nur noch übrig, das Gewicht des Dampfes, welches den Behälter a′b′ in dem Augenblicke erfüllte, wo man ihn schloß, und den Inhalt dieses Behälters zu bestimmen. Man kann annehmen, daß derselbe keine Luft enthält, weil man anfangs eine hinlänglich beträchtliche Menge von flüchtiger Substanz eingefüllt hatte, um die Luft vollständig auszutreiben. Man bricht die geschlossene Spitze des Rohrs ab und wägt das Ganze gefüllt mit Luft und mit der darin enthaltenen Substanz. Die letztere wird nun entleert und das gereinigte Rohr wieder gewogen; die Gewichtsdifferenz π ergiebt das Gewicht der Substanz. Um den Inhalt V des Behälters zu finden, füllt man ihn mit Wasser und wägt dieses. Jetzt sind alle Elemente gegeben, um die Dampfdichte des Körpers zu finden nach der Formel:

$$\frac{\pi}{0.0012932.V \cdot \frac{1 + kT}{1 + 0,00367.T} \cdot \frac{H'_0}{760}}$$

wenn darin statt $\frac{1 + kT}{1 + 0,00367.T}$ der Werth eingesetzt wird, den wir mittelst des Luftthermometers oben gefunden haben.

Nicht selten tritt der Fall ein, daß die Substanz, deren Dampfdichte bestimmt werden soll, bei der höheren Temperatur, wobei er sich verflüchtigt, durch Absorption von Sauerstoff aus der Luft im Apparate verändert wird. Man muß dann das Rohr a′b′ mit Stickgas füllen und damit die Luft nicht leicht eindringen kann, befestigt man im Rohr c′d mittelst eines Korkes ein Rohr, was zu einer feinen Spitze ausgezogen ist.

Man würde mittelst des oben beschriebenen Verfahrens noch bei sehr hohen Temperaturen die Dampfdichte von Körpern bestimmen können, wenn man sich hinlänglich schwerflüssige Glasröhren verschaffen könnte. Leider aber erweichen auch die schwerflüssigsten Glasröhren bei Roth=

mit einer Pipette herausgenommen werden. Man füllt darauf den Kolben vollständig mit Quecksilber und läßt dieses, um es zu messen, in einen großen, nach Kubikcentimetern graduirten, Cylinder ausfließen. Man mißt so genau den Inhalt V des Kolbens bei gewöhnlicher Temperatur t. Wenn k den mittleren Ausdehnungscoefficienten des Glases zwischen den Temperaturen t und T bezeichnet, so wird bei der Temperatur T der Inhalt des Kolbens V (1+kT) sein, und das Gewicht des Volums V (1+kT) vom Dampfe der flüchtigen Substanz, bei der Temperatur T und unter dem Drucke H'_0 ist (P—P+p). Das Gewicht eines gleichen Volums atmosphärischer Luft unter gleichen Verhältnissen von Temperatur und Druck ist

$$0{,}0012932^{\mathrm{gr}}.V(1+kT)\frac{1}{1+0{,}00367.T}\cdot\frac{H'_0}{760}.$$

So ergiebt sich denn also die Dampfdichte der Substanz aus folgendem Ausdrucke:

$$\frac{P'-P+p}{0{,}0012932.V(1+kT).\frac{1}{1+0{,}00367.T}\cdot\frac{H'_0}{760}}.$$

Wir haben angenommen, daß die Luft aus dem Kolben voll=

---

glühhitze und bei höheren Temperaturen sind sie ganz unbrauchbar. Man könnte sich übrigens Porzellanröhren von derselben Form, wie wir sie unseren Glasröhren gegeben haben, nach dem oben (§ 715) beschriebenen Verfahren formen lassen. Der Schluß des ausgezogenen Theils c'd' vor der Lampe ist übrigens da nicht nöthig, wo die Substanz einen sehr hohen Siedepunkt hat, weil man dann nicht zu fürchten braucht, daß beim Herausnehmen der Röhren aus der Hülse fghi (Fig. 617) ein Theil des ausgetriebenen Dampfes zurücktreten könne.

Es giebt aber flüchtige Substanzen, bei denen die Bestimmung ihrer Dampfdichte von großem theoretischen Interesse sein würde, die aber bei hoher Temperatur die kieselsauren Alkalien so heftig angreifen, daß man kein Glas oder Porcellan gebrauchen kann, sondern Metallröhren anwenden muß, die vorher mit Stickgas gefüllt werden. Die Menge der flüchtigen Substanz, die im Behälter zurückgeblieben ist, wird dann auf analytischem Wege bestimmt.

ständig ausgetrieben wäre und daß sich derselbe vollständig mit Quecksilber gefüllt hätte. Dies ist aber selten wirklich der Fall; meistens bleibt aber eine Luftblase; bisweilen ist das zurückbleibende Luftvolum noch beträchtlicher, wenn der Dampf eine große Dichtigkeit besitzt und anfangs nicht viel Substanz in den Kolben gebracht wurde. Der Versuch ist dann aber noch nicht verfehlt, denn man braucht nur das Luftvolum v in einem kleinen graduirten Cylinder aufzufangen und genau zu messen. Dies Volum v wiegt

$$0{,}0012932^{gr}.\, v \frac{1}{1+0{,}00367.t''} \cdot \frac{H''_0}{760} = p',$$

wenn dabei t'' und H''_0 Temperatur und Druck der umgebenden Luft im Augenblick der Messung dieses Luftvolums v bezeichnen.

Das Gewicht des Dampfes, der sich im Moment, wo man zuschmolz, im Kolben befand, ist also $(P' - P + p - p')$.

Das Luftvolum v erfüllt im Kolben, im Augenblick des Zuschmelzens, bei Temperatur T und unter dem Drucke H'_0 gedacht das Volum

$$v' = v \frac{1+0{,}00367.T}{1+0{,}00367.t''} \cdot \frac{H''_0}{H'_0}.$$

Das Volum, welches der Dampf im Kolben bei der Temperatur T und unter dem Drucke H'_0 erfüllt, ist also nur $[V(1+kT)-v']$. Ein gleiches Volum von Luft unter denselben Druck- und Temperatur-Verhältnissen wiegt:

$$0{,}0012932^{gr} [V(1+kT) - v'] \frac{1}{1+0{,}00367.T} \cdot \frac{H'_0}{760}.$$

Die Dampfdichte ist also:

$$\frac{P' - P + p - p'}{0{,}0012932\, [V(1+kT) - v'] \frac{1}{1+0{,}00367.T} \cdot \frac{H'_0}{670}}$$

Wenn der Versuch ein sehr genaues Resultat liefern soll, so muß man zu erlangen suchen, daß möglichst wenig Luft im Kolben bleibt, weil man dadurch Correctionen vermeidet, die stets etwas Unsicherheit darbieten.

Der mittlere Ausdehnungscoefficient des Glases, zwischen den Temperaturen o und T schwankt mit den verschiedenen Glassorten; ja selbst mit der Temperatur T. Wir geben hier seinen Werth bei verschiedenen Temperatur-Intervallen für das gewöhnliche Glas, woraus die Kolben für die Pariser Laboratorien angefertigt werden.

Zwischen 0 und	100°	. . . . . .	k = 0,0000276
"	150	. . . . . .	0,0000284
"	200	. . . . . .	0,0000291
"	250	. . . . . .	0,0000298
"	300	. . . . . .	0,0000306
"	350	. . . . . .	0,0000313

Die organischen Substanzen, welche erst bei hohen Temperaturen zum Sieden kommen, verändern sich oft leicht bei Luftzutritt, wenn man sie bis zu dem hohen Grade erhitzt, wobei ihre Dämpfe constante Dichtigkeit annehmen. Man muß dann den Kolben, wenn er im Kessel steht und ehe er erhitzt wird, mit Kohlensäuregas füllen. Zu diesem Zwecke setzt man die Spitze des Kolbens mit einer Luftpumpe in Verbindung, an deren zweiten Tubulus das Gasleitungsrohr von einem Kohlensäureentwickelungsapparate befestigt ist. Man pumpt mehrmals leer und läßt jedesmal wieder Kohlensäuregas eintreten. Im Uebrigen wird die Bestimmung ganz wie gewöhnlich ausgeführt.

In manchen Fällen kann die Bestimmung der Dampfdichte unter einem schwächeren Drucke als dem der Atmosphäre ausgeführt werden, weil in diesem Falle der Siedepunkt der Substanz niedriger ist und meistens keine so hohe Steigerung der Temperatur erfordert wird, um constante Dichtigkeit zu erlangen. Dies Resultat ist vorzüglich da vortheilhaft, wo man mit Substanzen zu thun hat, welche durch die Hitze leicht verändert werden und deren Siedepunkt sehr hoch liegt. Man löthet dann ein Haarrohr ab (Fig. 621), was in ein weiteres Rohr cd endigt, auf den Kolben A. Wenn derselbe im Bade steht, so setzt man das Rohr cd mit einer großen Flasche in Verbindung, die im Wasserbade steht, was auf einer constanten von der äußern

nicht sehr abweichenden Temperatur erhalten wird. Die zweite Tubulirung der Flasche wird mit einem Quecksilbermanometer in Verbindung gesetzt, der in jedem Augenblicke den inneren Druck angiebt und mit einer Luftpumpe, wodurch der Luft im Kolben und in der Flasche jede beliebige Spannkraft gegeben werden kann. Die weitere Ausführung des Versuches ist ebenso, wie wenn man unter gewöhnlichem Atmosphärendrucke die Bestimmung machte; nur muß man statt des Barometerstandes H'_0 die am Manometer abgelesene Spannkraft der Luft in die Formel einsetzen.

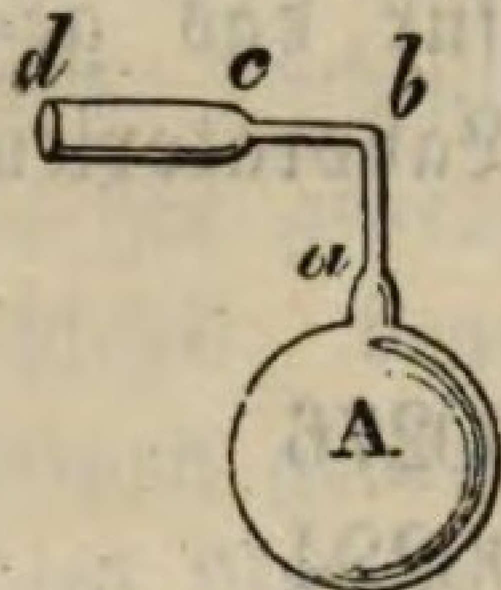


Fig. 621.

Die so eben beschriebene zweite Methode der Bestimmung der Dampfdichte kann bei Anwendung unreiner Substanzen zu sehr ungenauen Resultaten führen; so z. B. wenn der Probe eine andere Substanz von höherem Siedepunkte und sehr verschiedener Dampfdichte beigemengt ist. Der Irrthum wird hier um so größer, je mehr Substanz man in den Kolben brachte, weil sich dann die minder flüchtige Substanz im Kolben ansammelt und der zuletzt im Kolben befindliche Dampf am Ende viel reicher an der fremden Substanz ist als anfangs. Es ist nothwendig, stets auf die Reinheit der Substanz, welche zur Bestimmung angewandt wird, die größte Aufmerksamkeit zu richten, die im Kolben gebliebene Menge der Substanz zu sammeln und zu analysiren, um sich zu überzeugen, daß keine wesentliche Verschiedenheit in der Zusammensetzung zwischen der zurückgebliebenen und der ursprünglichen Substanz Statt findet.

§ 1237. Wir haben noch zu zeigen, wie man die im Versuche gefundene Dampfdichte mit der aus der angenommenen Formel berechneten theoretischen Dampfdichte vergleicht. Wir wollen den Alkohol zum Beispiel nehmen:

Aus den (§ 1234) angegebenen Versuchen ergiebt sich für die Dampfdichte des Alkohols innerhalb der Temperaturgrenzen, wo sein Dampf den Gesetzen der permanenten Gase folgt, die Zahl 1,602. Für das Aequivalent Alkohol haben wir die Formel $C^4H^6O^2$ angenommen. Wir wissen nun, daß die Dichtigkeit des Wasserstoffgases 0,0629 ist und wir haben für

sein Aequivalent in Gasform 2 Volume angenommen. Die 6 Aequivalente Wasserstoff werden also durch 12 Volume dieses Gases dargestellt, und diese wiegen $12 \times 0,0692 = 0,8304$.

Die hypothetische Dichtigkeit des gasförmigen Kohlenstoffs (§ 203) ist 0,8290, und sein Aequivalent in Gasform entspricht einem Volum. Die 4 Aequivalente Kohlenstoff werden demnach durch 4 Volum Kohlenstoffdampf repräsentirt und wiegen $4 \times 0,8290 = 3,3160$.

Die Dichtigkeit des Sauerstoffgases ist 1,1056 und sein Aequivalent entspricht einem Volum. Man hat also 2 Aeq. Sauerstoff $2 \times 1,1056 = 2,2112$.

Die Formel $C^4H^6O^2$ giebt also

4 Aeq.	Kohlenstoff	. . . .	3,3160
6 „	Wasserstoff	. . . .	0,8304
2 „	Sauerstoff	. . . .	2,2112
			6,3576

Von der im Versuche direkt gefundenen Zahl 1,602 ist die hier berechnete $\frac{6,3576}{4} = 1,5894$ so wenig verschieden, daß man die Differenz theils den Beobachtungsfehlern zuschreiben muß, die solchen Bestimmungen immer ankleben; aber oft zeigen sich ähnliche, ja noch größere Differenzen, wenn die Bestimmungen auch mit der größten Sorgfalt ausgeführt wurden. Dies rührt daher, daß die Gesetze über die Elasticität und Ausdehnung der Gase durch die Wärme nicht, wie wir es für diese Gase angenommen haben, durchaus für alle, unter den uns zugänglichen Umständen, die nämlichen sind. Selbst die permanenten Gase weichen schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich davon ab; es ist also sehr wahrscheinlich, daß bei den meisten Dämpfen diese Abweichungen noch viel größer sein werden, selbst da wo wir noch unter den günstigsten Verhältnissen von Druck und Temperatur die Beobachtung anstellen können.

Die Analyse von Gasgemengen.

§ 1238. Schon in den früheren Theilen ist häufig von der Analyse gasförmiger Substanzen die Rede gewesen, sowohl um die Zusammensetzung ungemengter Gase zu bestimmen, als auch um die Verhältnisse zu bestimmen, worin Gase mit einander gemengt vorkommen. Wir haben die einfachsten Verfahrungsarten beschrieben, die dabei angewandt werden; da aber alle diese Verfahrungsarten nicht den Grad von Genauigkeit gestatten, der oft erfordert wird, so wollen wir jetzt neue Methoden bestimmen, mit deren Hülfe man bei der Analyse der Gase eine Genauigkeit erlangen kann, die in keinem Theile der analytischen Chemie größer ist. Wir wollen zuerst den Fall setzen, es sei nur ein Gemenge von atmosphärischer Luft und Kohlensäure zu analysiren, und bei der Anwendung der früher beschriebenen Methoden wollen wir die Fehlerquellen besprechen, die damit verbunden sind.

Man mißt ja gewöhnlich ein gewisses Volum des Gemenges in einem graduirten Cylinder über Quecksilber; um über den Feuchtigkeitszustand des Gases Sicherheit zu haben, benetzt man die inneren Glaswände schwach, damit das Gas jedenfalls mit Feuchtigkeit gesättigt ist.

Hier bietet sich die erste Schwierigkeit dar: Welche Temperatur und Spannkraft hat das Gas? Gewöhnlich nimmt man als die Temperatur des Gases diejenige an, welche ein dicht am Cylinder befindliches Thermometer angiebt. Kann man sich aber darauf verlassen, daß diese beiden Temperaturen wirklich identisch sind? Was den Druck anbetrifft, so sucht man diesen gewöhnlich auf den der Atmosphäre zurückzuführen, indem man den Cylinder passend tief in das Quecksilber einsenkt; oder, bei genaueren Arbeiten läßt man eine Quecksilbersäule von gewisser Höhe in dem Cylinder stehen und mißt diese mittelst einer getheilten Skale oder besser nach dem (in der Note zu § 1236 bei Fig. 615) beschriebenen Verfahren.

Zur Absorption der Kohlensäure bringt man etwas con=

centrirte Kalilauge in den Cylinder und schüttelt um; die Kohlensäure wird absorbirt und aus der Abnahme des Volums bestimmt. Diese zweite Messung nach der Absorption der Kohlensäure bietet noch größere Unsicherheit dar als die erste, denn zu den schon bezeichneten Fehlerquellen gesellt sich noch die Ungewißheit über den Feuchtigkeitszustand des Gases in Verbindung mit der Kalilösung. Außerdem hat der Meniskus der Flüssigkeit vollständig seine Form geändert, bei der ersten Messung war er convex, bei der zweiten ist er concav; die Wände des Cylinders sind mit einer Flüssigkeit benetzt, die stark adhärirt und den Durchmesser desselben merklich verkleinert. Die dadurch bedingten Differenzen machen es unmöglich, daß die beiden Messungen genau vergleichbar sind.

Man umgeht diese Schwierigkeiten, wenn man statt der Kalilauge eine kleine Kugel von Kalihydrat, die am Ende eines Platindrahtes befestigt ist, durch das Quecksilber in den Cylinder emporführt.

Aber die Absorption der Kohlensäure findet dann sehr langsam Statt; man muß nicht nur warten bis diese vollständig erfolgt ist, sondern auch bis das Kali allen Wasserdampf aus dem Gase und von den Wänden des Cylinders absorbirt hat; ohne das Letztere würde es aber nicht möglich sein, den Feuchtigkeitsgehalt im Gase genau zu bestimmen. Um gewiß zu sein, daß diese Bedingung erfüllt ist, muß man das Gas genau messen, nachdem man die Kalikugel herausgezogen hat, und dieselbe auf's Neue mindestens 12 Stunden darin lassen; die darauf erfolgte Messung darf von der ersten nicht abweichen.

Den Gehalt des rückständigen Gases an Sauerstoff bestimmt man entweder durch Verbrennung dieses Gases mit überschüssigem Wasserstoffgase oder indem man das Gemenge hinlänglich lange mit einem Körper in Berührung läßt, der sich mit dem Sauerstoff verbindet. Wir haben schon (§ 96) angegeben, wie man diese Absorption mittelst Phosphor ausführt, auch die Eudiometer beschrieben (§ 83) worin die Verbrennungs-Analyse ausgeführt wird; wie man aber auch hiebei verfahren mag, niemals entgeht man den oben bezeichneten Fehlerquellen.

§ 1239. Mit Hülfe des Eudiometers, welches wir jetzt beschreiben wollen, ist man aber vor jenen Unannehmlichkeiten gesichert: die Analysen lassen sich damit sehr rasch und mit großer Genauigkeit ausführen, ohne daß man den erwähnten Unsicherheiten ausgesetzt wäre. In Fig. 622 ist jener Apparat von der

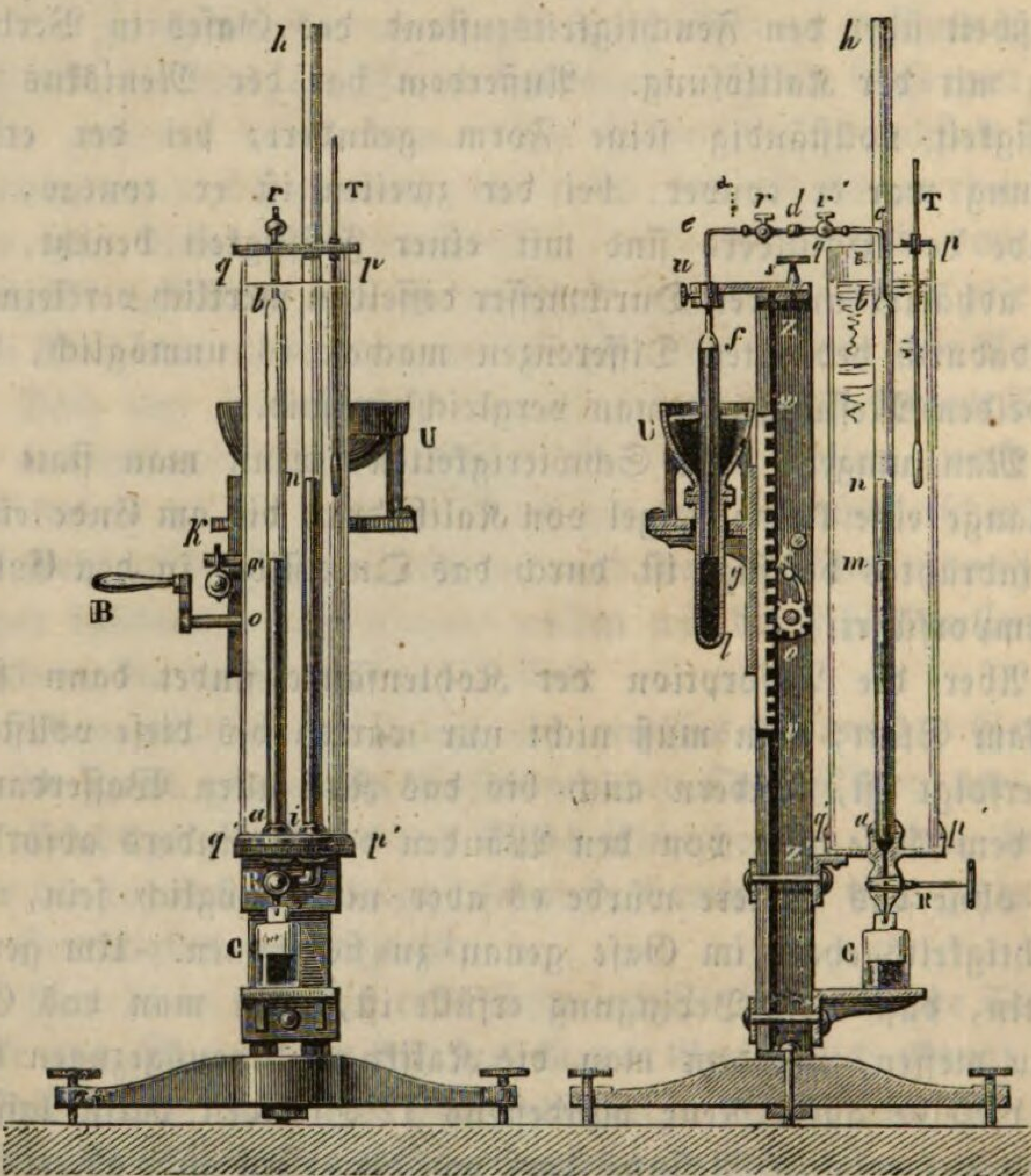


Fig. 622. Fig. 623.

Vorderseite dargestellt; Fig. 623 zeigt einen Vertikal-Durchschnitt durch eine Ebene, die senkrecht auf jener Seite steht; endlich ist in Fig. 624 eine perspektivische Ansicht des Ganzen von der Rückseite gegeben.

Der Apparat besteht aus zwei Theilen, die beliebig verbunden und getrennt werden können. Der eine Theil, der Meßapparat, dient dazu, das Gas unter bestimmten Verhältnissen von Temperatur und Feuchtigkeit zu messen; in dem

andern Theile wird das Gasgemenge der Einwirkung der verschiedenen Absorptionsmittel unterworfen, wir wollen ihn deshalb das Absorptionsrohr nennen.

Der Meßapparat besteht aus einem Rohr ab von 15—20 Millimeter innerem Durchmesser, welches nach Millimetern

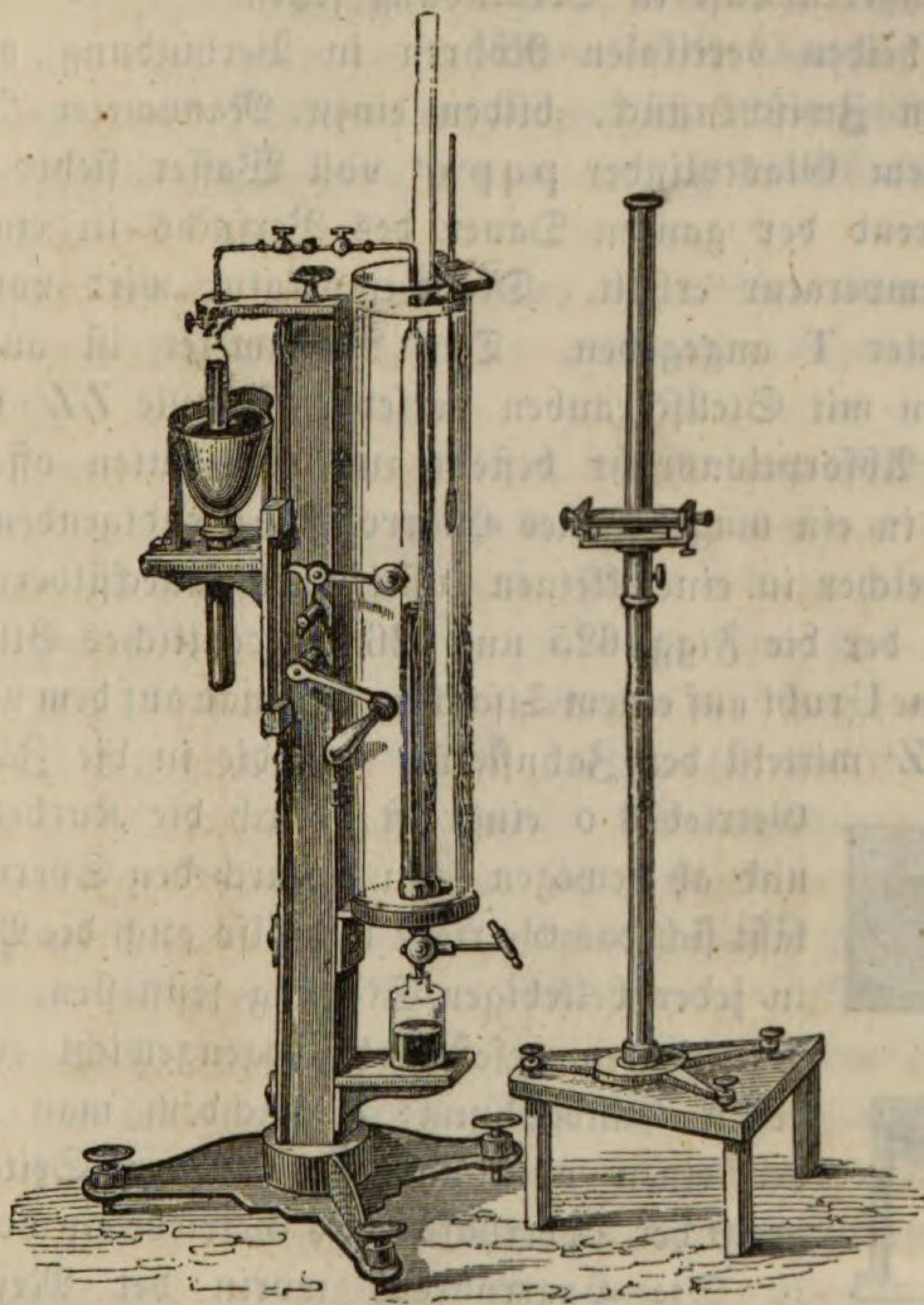


Fig 624.

getheilt ist und nach oben in ein umgebogenes Haarrohr bcr' endigt. Das untere Ende dieses Rohr's ist in die gußeiserne Fassung p'q' gekittet, woran sich zwei Tubulirungen a, i und ein Hahn R befinden. In die zweite Tubulirung i wird ein gerades Rohr ih gekittet, welches an beiden Enden offen, von gleichem Durchmesser, wie das Rohr ab, und gleichfalls in Millimeter getheilt ist. Der Hahn R ist ein sogenannter Dreiweghahn,

dessen Construktion aus den Durchschnitten in Fig. 603, 604 und 605 in den drei hauptsächlichsten Stellungen, welche der Schlüssel gestattet, leicht zu erkennen ist. Man kann also nach Belieben die Verbindungen zwischen den beiden Röhren ab, ih herstellen oder auch die eine oder die andere der beiden Röhren mit der äußeren Luft in Verbindung setzen.

Die beiden vertikalen Röhren in Verbindung mit dem gußeisernen Zwischenstück, bilden einen Manometer-Apparat, der in einem Glascylinder pqp′q′ voll Wasser steht, welches man während der ganzen Dauer des Versuchs in einer constanten Temperatur erhält. Die Temperatur wird von einem Thermometer T angegeben. Das Manometer ist auf einem gußeisernen mit Stellschrauben versehen Gestelle ZZ′ befestigt.

Das Absorptionsrohr besteht aus dem unten offnen und nach oben in ein umgebogenes Haarrohr fer endigenden Cylinder gf, welcher in einer kleinen gußeisernen Quecksilberwanne U steht, von der die Figg. 625 und 626 ein deutliches Bild geben. Die Wanne U ruht auf einem Tischchen, das man auf dem vertikalen Träger ZZ′ mittelst der Zahnstange vw, die in die Zähne des Getriebes o eingreift, durch die Kurbel B auf und ab bewegen kann. Durch den Sperrhaken k läßt sich das Getriebe und also auch die Wanne U in jeder beliebigen Stellung feststellen. Ein am Sperrhaken befestigtes Gegengewicht erleichtert dessen Handhabung; je nachdem man es nach der einen oder nach der andern Seite dreht, greift der Sperrhaken in's Getriebe ein oder nicht.



Fig. 626.

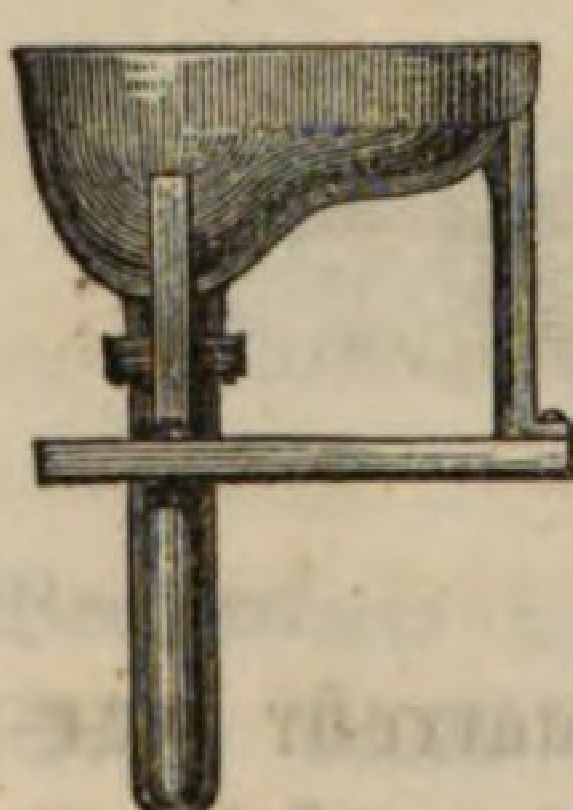


Fig. 626.

Die Haarröhren, worin der Meß- und der Absorptions-Apparat endigen, sind in zwei kleine Stahlhähne rr′ gekittet, deren abgedrehte Enden fest gegeneinander passen. Diese beiden Hähne sind ebenso geformt, wie die in Fig. 618, welche die Figg. 619 und 620 im Durchschnitt zeigen.

Um den Absorptionsapparat in senkrechter Stellung unveränderlich fest zu stellen, dient die innen mit Kork gefütterte Zange u, die man leicht auf und zu machen kann, wenn man

das Rohr abnehmen oder aufstellen will. Das Meßrohr a b ist bei b durchbohrt und mit zwei gegenüberstehenden Platindrähten versehen, deren Enden im Innern des Cylinders nur noch ein paar Millimeter weit von einander abstehn, während die äußern Drahtenden mit ein wenig Wachs auf den unteren Rand des großen äußeren Glascylinders festgeklebt sind. Mittelst dieser Drähte läßt man den elektrischen Funken im Cylinder durschschlagen. Das umgebende Wasser ist dabei nicht hinderlich, sobald man den Funken von einer Leydener Flasche durchschlagen läßt.

§ 1240. Gesetzt nun es sollte in diesem Apparate ein Gemenge von atmosphärischer Luft und von Kohlensänre analysirt werden:

Man füllt den Meßapparat a b durch das Rohr i h mit Quecksilber; wenn das Quecksilber durch den Hahn r′ ausfließt, so schließt man diesen letzteren. Auch der Absorptionsapparat g f wird mit Quecksilber gefüllt; hiezu drückt man das aus dem Halter u losgemachte Rohr g f, nachdem der Hahn r geöffnet ist, ganz in die Wanne U herab und saugt mit dem Munde durch ein Glasrohr, welches mittelst eines Kautschukrohrs auf den flachen Rand von r befestigt ist. Wenn das Quecksilber anfängt auszufließen, so schließt man den Hahn r.

In den Absorptionsapparat läßt man nun das in einem kleinen Cylinder enthaltene Gas eintreten. Die Umfüllung geschieht in der Wanne U, deren Form diese Umfüllung sehr erleichtert. Der Absorptionsapparat wird dann mit dem zangenförmigen Halter u zurecht gestellt, die beiden Hahnstücke r, r′ werden gegen einander gestellt; indem man die Wanne U steigen und das Quecksilber des Meßapparats durch den Hahn R ausfließen läßt, öffnet man die Hähne r r′, so daß das Gas aus dem Absorptionsapparat in den Meßapparat übergeht. Sobald das Quecksilber im Haarrohr f e zu steigen beginnt, so läßt man dasselbe durch den Hahn R immer langsamer ausfließen, so daß es sehr langsam im Rohr emporsteigt; man schließt den Hahn r in dem Augenblicke, wo der Quecksilberspiegel in dem horizontalen Rohr f e r bis zum Striche α bis dicht vor die

Fassung r vorgedrungen ist. Im Rohr ab wird nun das Niveau des Quecksilbers auf einen bestimmten Theilstrich m gestellt und man liest unmittelbar auf der Skale ih die Differenz der Höhen beider Säulen ab. Das umgebende Wasser im äußern Cylinder ist vorher mehrmals in seiner ganzen Höhe durchgemischt, vermittelst aufsteigender Luftblasen, die man durch ein Rohr hineingeblasen hat.

Es sei t die Temperatur, in welcher das Wasser während der ganzen Dauer der Analyse stationär erhalten wird, f die Spannkraft des Wasserdampfes, wenn sich das Gas auf dem Maximum der Sättigung mit Feuchtigkeit bei dieser Temperatur befindet, V das Gasvolum, H die Barometerhöhe, h die Höhe der gehobenen Quecksilbersäule; so ist $H+h-f$ die Spannkraft des Gases im trocknen Zustande. Die Temperatur des umgebenden Wassers im äußern Cylinder muß sehr wenig abweichend von der Temperatur der umgebenden Luft sein, die übrigens während der sehr kurzen Dauer des Versuches auch nicht merklich zu schwanken pflegt; man braucht dann gar nicht die Barometerhöhe und die Höhe der gehobenen Quecksilbersäule im Manometer abih auf 0° zu reduciren. Das im Meßrohr gesammelte Gas befindet sich übrigens stets im Maximum der Sättigung mit Feuchtigkeit, weil die Wände des Rohrs ab mit etwas Wasser benetzt sind, was stets gleich bleibt, weil es vom steigenden Quecksilber nicht fortgeführt wird, wenn man das Rohr füllt.

Wenn diese Messung gemacht ist, so läßt man das Quecksilber wiederum durch den Hahn R abfließen und öffnet den Hahn r, um sowohl alles Gas, als auch eine Quecksilbersäule in das Rohr rcb überzuführen, dann schließt man den Hahn r'. Das Absorptionsrohr wird losgemacht und man läßt mit einer gekrümmten Pipette einen Tropfen concentrirte Kalilauge darin emporsteigen; das Absorptionsrohr wird wieder am Meßrohr befestigt und die Wanne U so tief als möglich herabgestellt; nachdem man recht viel Quecksilber in das Rohr hi gegossen hat, öffnet man nach und nach die Hähne r, r'. Das Gas tritt aus dem Meßrohr in das Absorptionsrohr und die kleine

Menge Kalilösung benetzt die Wände des Cylinders vollständig. Man schließt den Hahn r, sobald das Quecksilber aus dem Meßrohr bis in den horizontalen Schenkel ef des Absorptionsrohrs gelangt ist.

Nachdem man der Absorption der Kohlensäure durch die Kalilösung einige Minuten Zeit gelassen hat, läßt man das Gas wieder in das Meßrohr treten, indem man die Wanne U in die Höhe schiebt und durch den Hahn R Quecksilber ausfließen läßt. Sobald die alkalische Lösung bis in das Rohr fe gelangt, schließt man den Hahn r und läßt dann durch Senken der Wanne U und Wiedereingießen von Quecksilber in das Rohr ih das Gas aus dem Meßrohr wieder in das Absorptionsrohr zurücksteigen. Hierdurch wird die innere Wand des Cylinders fg von neuem mit Kalilauge benetzt und die Absorption der Kohlensäure durch die frische Schicht von Kali befördert.

Man kann diese Operation öfters wiederholen, wenn man es für nöthig hält; aber gewöhnlich ist schon nach dem zweiten Male alle Kohlensäure absorbirt. Man läßt das Gas dann zum letzten Male aus dem Absorptionsrohr in das Meßrohr übertreten und schließt den Hahn r in dem Augenblicke, wo die Kalilösung den Strich α erreicht hat. Im Rohr ab bringt man das Quecksilberniveau wieder auf den Stand m; dann wird die Höhendifferenz h' des Quecksilberniveau's in ab und ih und die Höhe H' des Barometers gemessen. Wir wollen annehmen, daß die Temperatur des Wasserbades sich nicht geändert habe, sonst müßte man durch Zusatz von etwas kaltem oder warmem Wasser dieselbe Temperatur t wieder herstellen. Durch Einblasen von Luft wird übrigens in den verschiedenen Höhen des Wasserbades eine gleiche Temperatur wieder hergestellt.

Die Spannkraft des trocknen kohlensäurefreien Gases ist also $(H'+h'-f)$; folglich ist $(H+h-f)-(H'+h'-f)=H-H'+h-h'$ die Abnahme der Spannkraft, welche das Gas durch die Absorption der Kohlensäure erlitten hat; und der Bruch $\frac{H-H'+h-h'}{H+h-f}$ drückt den Gehalt des als trocken angenommenen Gases an Kohlensäure aus.

§ 1241. Es muß nun der Gehalt des rückständigen Gases an Sauerstoff bestimmt werden. Man wäscht hiezu das Absorptionsrohr wiederholt mit Wasser aus, trocknet es zuerst mit Fließpapier, dann mit Hülfe der Luftpumpe; endlich befestigt man das Absorptionsrohr wieder am Meßrohr. Wenn dann die Wanne möglichst hoch gestellt ist, läßt man das Quecksilber durch den Hahn R abfließen; die Hähne r,r′ werden vorsichtig geöffnet und man läßt das Quecksilber aus dem Absorptionsrohr in das Rohr ar′ des Meßrohrs übersteigen; sobald die Quecksilbersäule in dem vertikalen Schenkel bc den zweiten Strich ζ erreicht hat, schließt man den Hahn r′. Im Meßrohr wird das Quecksilberniveau wieder auf m gebracht und die Höhendifferenz h″ in beiden Schenkeln, so wie der Barometerstand H″ abgelesen. $H''+h''-f$ ist also die Spannkraft des trocknen Gases; die Menge des Gases ist jetzt etwas kleiner als unmittelbar nach der Absorption der Kohlensäure, weil beim Losmachen des Absorptionsrohrs vom Meßrohr ein wenig Gas (etwa $\frac{1}{3000}$) verloren gegangen ist. Da nun aber das Gas auf's Neue gemessen ist, so hat dieser kleine Verlust keinen Einfluß auf das Resultat der Analyse.

Jetzt wird der Absorptionsapparat nochmals losgemacht und das zur Verbrennung des Sauerstoffs bestimmte Wasserstoff in denselben eingeführt; man läßt das Gas in's Meßrohr übertreten, wobei man das Quecksilber bis zum Striche ζ aufsteigen läßt. Das Niveau des Quecksilbers wird dann auf m gebracht und die Höhendifferenz h‴ beider Quecksilbersäulen gemessen, sowie auch die Barometerhöhe H‴ abgelesen. $H'''+h'''-f$ ist also die Spannkraft des Gemenges von Wasserstoffgas mit dem zu analysirendem Gase. Da sich die gemengten Gase erst nach einiger Zeit vollkommen mischen, so darf man die Verbrennung durch den elektrischen Funken nicht unmittelbar ausführen, weil sonst meistentheils nur eine unvollständige Verbrennung erfolgen würde; um dies zu vermeiden, läßt man das Gas von neuem aus dem Meßrohr in das Absorptionsrohr übertreten, und mit dem Gase sogar noch durch das Rohr cdef etwas Quecksilber, wodurch die Mischung des Gases befördert wird; endlich

läßt man das innige Gasgemenge in's Meßrohr zurücktreten, wobei man das enge Rohr r′ c b sich vollständig mit Gas füllen läßt, so daß das ganze Gasgemenge zur Verbrennung kommt.

Nun läßt man den elektrischen Funken durchschlagen; nachdem man dann im Meßrohr a b einen sehr starken Druck hergestellt hat, öffnet man vorsichtig die Hähne r, r′, um das Quecksilber im Rohr b c r′ bis zur Marke ζ zurückgehn zu lassen. Man mißt von neuem die Spannkraft des Gasrückstandes, nachdem das Quecksilberniveau wieder auf m gebracht ist. Diese ist $H'''' + h'''' - f$, und folglich ist die Spannkraft des durch die Verbrennung verschwundenen Gasgemenges

$(H''' + h''' - f) - (H'''' + h'''' - f) = H''' - H'''' + h''' - h''''$; $\frac{1}{3}(H''' - H'''' + h''' - h'''')$ ist also die Spannkraft des Sauerstoffgases, welches in dem trocknen Gase von der Spannkraft $(H'' + h'' - f)$ enthalten ist und $\frac{1}{3}\frac{(H''' - H'''' + h''' - h'''')}{H'' + h'' - f}$ drückt den Gehalt des von Kohlensäure befreiten Gases an Sauerstoffgas aus.

Der Gehalt des ursprünglichen Gasgemenges an Sauerstoffgas ist daraus leicht zu berechnen.

§ 1242. Das gewählte Beispiel genügt, um die Anwendung und Behandlung dieses Apparates bei Gasanalysen zu erläutern. Die Operationen sind höchst einfach, man bedarf, wenn man mit ihm arbeitet, nicht einmal der Hülfe eines Zweiten; die Ausführung der Analyse bedarf so wenig Zeit, daß ¾ Stunden mehr als genügen, um die eben beschriebene Untersuchung auszuführen, die Absorption der Kohlensäure und das folgende Reinigen des Cylinders nehmen hievon noch den größten Theil der Zeit in Anspruch. Die Analyse einer kohlensäurefreien Luft kann in weniger als 20 Minuten ausgeführt werden.

Es mag bemerkt werden, daß man bei diesem Verfahren gar nicht nöthig hat, den Inhalt der Gefäße genau auszumessen, was stets eine sehr delikate Arbeit ist; das Volum des Gases ist bei der Messung stets dasselbe, nur die veränderten Spannkräfte werden bestimmt. Hiezu liest man gewöhnlich nur auf den graduirten Röhren a b und i h die Theilungen ab,

welche den Quecksilbersäulen entsprechen. Um die Fehler der Parallaxe zu vermeiden, liest man diese Theilungen mit einer horizontalen Lupe (Fig. 624) ab mittelst deren man leicht $\frac{1}{10}$ Millimeter sicher schätzen kann. Diese Genauigkeit ist genügend; aber mit dem Kathetometer würde man leicht eine viel größere Schärfe erreichen können.

Man kann sich desselben Apparates auch auf andere Weise bedienen: anstatt das Gas bei gleichem Volum und veränderlicher Spannkraft zu messen, kann man das umgekehrte Verfahren einschlagen: also bei constanter Spannkraft das veränderte Volum messen. In diesem Falle muß das Rohr ab mit Genauigkeit ausgemessen werden, was sich übrigens leicht und sicher ausführen läßt. Man braucht nur das Meßrohr vollständig mit Quecksilber zu füllen; indem man dann die Temperatur des Wassers im äußern Cylinder genau constant erhält, läßt man allmählig Quecksilber dadurch ausfließen, daß man dem Hahne R die Stellung giebt, wo nur aus dem Rohr ab Ausfluß erfolgen kann; man wägt das ausgeflossene Quecksilber und bemerkt jedesmal dazu den Stand des Quecksilbers auf der Skale des Rohrs.

§ 1243. Die Analyse der Gase durch die Verbrennng oder Verpuffung liefert nur dann genaue Resultate, wenn das Mengen-Verhältniß, in dem das brennbare Gas zum Sauerstoffgase vor der Verbrennung stand, gewisse Grenzen nicht überschreitet. Wenn das Gasgemenge nur einen kleinen Bruchtheil im ganzen Gasgemenge ausmacht, so entzündet es sich durch den überspringenden Funken entweder gar nicht mehr, oder doch nur unvollständig, so daß nur ein Theil verbrannt wird. Die Erfahrung hat gezeigt, daß bei Ueberschuß an Wasserstoffgas die Verbrennung nicht mehr erfolgt, sobald die Menge des Knallgases im Gemenge unter 0,08 sinkt; steigt die Menge des Knallgases über 0,08 des Ganzen, so erfolgt Entzündung und vollständige Verbrennung.

Anders ist die Grenze für die vollständige Verbrennung, wenn Sauerstoffgas im Gemenge überschüssig vorhanden ist; in diesem Falle erfolgt noch vollständige Verbrennung, so lange

das Knallgas nicht weniger als 0,17 der Gesammtmenge ausmacht; sinkt dessen Menge unter 0,12 bis auf 0,10 so erfolgt zwar noch Entzündung, aber die Verbrennung bleibt unvollkommen; beträgt die Menge des Knallgases aber noch weniger als 0,10 vom Ganzen, so wird das Gas durch den Funken gar nicht mehr entzündet. Die Anwesenheit von überschüssigem Sauerstoffgas leistet also der Verbrennung von Knallgas wirksameren Widerstand als überschüssiges Wasserstoffgas. Wie groß übrigens auch der Ueberschuß an Sauerstoffgas im Gasgemenge sein mag, man braucht nie zu fürchten, daß Sauerstoffgas durch Verbindung mit dem Quecksilber verschwände.

Bei der Analyse aus Gemengen von Knallgas und überschüssigem Kohlensäuregas zeigt sich sehr deutlich, daß ein Ueberschuß von letzterem Gase die vollständige Verbrennung noch wirksamer als Sauerstoffgas hindert. Stickgas verhält sich dagegen in dieser Beziehung nahe zu wie Sauerstoffgas.

Die Verbrennung von Gemengen aus Stickgas, Wasserstoffgas und Sauerstoffgas über Quecksilber kann in Folge einer Bildung von salpetersaurem Quecksilberoxydul ungenaue Resultate liefern, wenn das Verhältniß vom Sauerstoff zum Wasserstoff im Gasgemenge größer ist als zur Bildung von Knallgas (2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff) erfordert wird. Uebrigens erfolgt die Bildung dieses Salzes nur dann, wenn in Folge der Verbrennung eine so starke Erhitzung eingetreten ist, daß sich viel Quecksilberdampf gebildet hat; dies geschieht aber nur, wenn sich das verbrannte Knallgas zum Rückstande wenigstens wie 8: 10 verhält oder wenn es im ganzen Gasgemenge mindestens 0,45 vom Gesammtvolum beträgt.

Diese Grenzen der Entzündlichkeit und vollständigen Verbrennbarkeit schwanken aber auch nach dem Durchmesser des Eudiometerrohrs; vorzüglich ist dieser Einfluß bei Gemengen aus Knallgas und Kohlensäuregas bemerklich.

Wenn ein Gemenge aus Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft mit Kohlensäure und überschüssigem Wasserstoffgas verbrannt wird, so wird stets ein Theil der Kohlensäure

in Kohlenoxydgas verwandelt. Bei der Analyse eines Gemenges muß also zuerst die Kohlensäure durch Absorption mit Kali fortgenommen werden.

Wenn bei der Verbrennung von Knallgas mit überschüssigem Wasserstoffgas Kohlenoxydgas zugegen ist, so wird stets etwas Kohlenoxydgas in Kohlensäure verwandelt, und zwar wächst diese Menge in dem Verhältnisse wie das Kohlenoxyd gegen den Wasserstoff im Gemenge zunimmt.

Die Anwendung von Absorptionsmitteln.

§ 1244. Häufig lassen sich bei Gasanalysen Absorptionsmittel mit Vortheil anwenden. Die Anwendung des Kali's in fester Form, wie in Auflösung, zur Absorption der Kohlensäure ist schon oben (§ 1240) beschrieben; wir wollen jetzt die Mittel überblicken, welche zur Absorption des Sauerstoffs angewandt werden können.

Der Phosphor absorbirt das Sauerstoffgas bei niedriger Temperatur sehr langsam; selbst nach mehreren Tagen ist die Absorption noch sehr unvollkommen; zur Beschleunigung stellt man das Rohr gegen das Ende in die Sonne. Wenn man eine Phosphorkugel in ein sauerstofffreies Gasgemenge einführt, was sich in einem Cylinder befindet, dessen Wände mit einer alkalischen Flüssigkeit benetzt sind, so bemerkt man, daß das Gas fortwährend an Volum zunimmt. Dieser Umstand muß darin begründet sein, daß sich unterphosphorigsaures Kali bildet und Wasserstoff- oder Phosphorwasserstoffgas entwickelt wird. Man hat deshalb wohl zu vermeiden, daß bei Analysen dieser Umstand eintritt.

Die Auflösung der Schwefelalkalien, der schwefligsauren und unterschwefligsauren Alkalien absorbiren das Sauerstoffgas mit solcher Langsamkeit, daß ihre Anwendung als Absorptionsmittel bei der Analyse ganz unzulässig wird; man ist genöthigt, ein beträchtliches Volum jener Lösungen anzuwenden und wenn man diese beliebig lange wirken läßt, so ergiebt sich oft, daß

die Absorption viel bedeutender ist, als dem im Gasgemenge enthaltenen Sauerstoffgase entspricht.

Ein mit Stickoxydgas gesättigte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul absorbirt das Sauerstoffgas schneller, aber es liefert auch keine genaue Resultate bei der Analyse. Am Ende der Absorption muß man eine Lösung von reinem schwefelsauren Eisenoxydul anwenden, um das Stickoxyd wieder zu absorbiren, was etwa aus der ersten Lösung entwichen sein möchte. So muß auch hier das Gas mit beträchtlichen Volumen von Flüssigkeit in Berührung gebracht werden, und es ist zu befürchten, daß die Zusammensetzung des ursprünglichen Gases durch eine nicht beabsichtigte Absorption oder eine Entwickelung von Gas durch diese Lösungen verändert wird.

Sehr rasch wird der Sauerstoff von Eisenoxydulhydrat, was in einer alkalischen Flüssigkeit suspendirt ist, absorbirt. Um es zu benutzen, bringt man mehrere enge, an beiden Enden offene Glasröhren in den Absorptionsapparat, darauf 1—2 Cub. Centimeter der Flüssigkeit. Läßt man nun das Gas in das Absorptionsrohr gelangen, so findet es sich unter der Einwirkung einer großen absorbirenden Fläche, weil die Röhrenwände mit Eisenoxydulhydrat bekleidet sind. Man kann auch wohl die Röhren fortlassen und durch öfteres Umschütteln des losgebundenen Absorptionsapparates seinen Zweck, die vollständige Absorption, ereichen; aber in diesem Falle sieht man sich durch den entstandenen Schaum oft zu langem Warten genöthigt, bis sich dieser gesetzt hat.

Noch rascher wird Sauerstoffgas durch ammoniakalische Lösungen von Kupferchlorür oder von schwefligsaurem Kupferoxydul absorbirt. Man muß das Rohr mit dem Gase und mit der Absorptionsflüssigkeit häufig umschütteln; da hiebei aber nothwendig etwas Ammoniakgas aus der Flüssigkeit in das Gas verdunstet, so muß man es vor der Messung in einem zweiten Absorptionsrohr durch Schütteln mit ein paar Tropfen verdünnter Schwefelsäure von Ammoniak befreien. Hiezu kann man sich auch der Gaspipetten bedienen, deren Form in Fig. 627 dargestellt ist.

Wenn die Kugel A unten mit Quecksilber und in ihrem oberen Theile mit der Absorptionsflüssigkeit, die Röhre abc aber mit Quecksilber gefüllt ist, was sich leicht macht, indem man das Ende bei a in Quecksilber taucht und am Ende o mit dem Munde saugt, so bringt man den Schenkel ab unter den Cylinder, worin sich das zu untersuchende Gas befindet; durch Saugen mit dem Munde an der Oeffnung o füllt man die Kugel A mit dem Gase. Wenn der Arm abc sich mit Quecksilber gefüllt hat, so schüttelt man den Apparat um, so daß die Wirkung der Absorptionsflüssigkeit auf das Gas dadurch gefördert wird. Wenn die Absorption vollendet ist, läßt man das Gas von neuem in das Absorptionsrohr treten und zwar auf die Weise, daß man das Ende a in das Quecksilber taucht und bei o saugt; dadurch tritt viel Quecksilber in die Kugel B, so daß die Quecksilbersäule im Arm dBo viel höher steht, man verschließt dann die Mündung o mit dem angefeuchteten Finger sogleich genau, und nachdem man den Arm ab in das Absorptionsrohr eingeführt hat, öffnet man vorsichtig und allmälig die Oeffnung o. Man läßt alles Gas in das Absorptionsrohr übertreten, und hemmt zugleich den weiteren Ausfluß, sobald die Absorptionsflüssigkeit am Ende a anlangt. Vorher hat man übrigens einen Tropfen verdünnte Schwefelsäure zur Absorption des abgedunsteten Ammoniaks in das Absorptionsrohr gebracht.

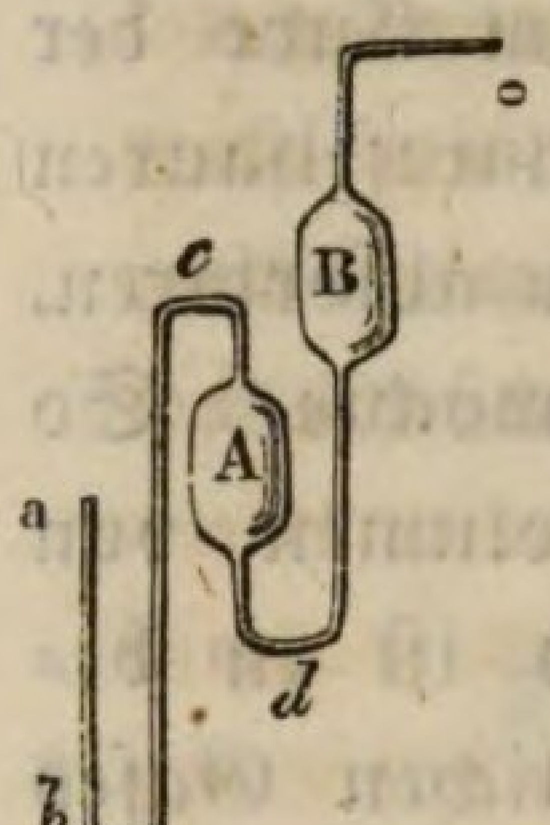


Fig. 627.

Die Anwendung dieser Absorptionsmittel bei Gasanalysen schließt eine Fehlerquelle ein, die nicht immer leicht zu vermeiden ist. Da man von der Flüssigkeit ein beträchtliches Volum anwenden muß, so muß man befürchten, daß dieselben durch Absorption oder Ausdünstung kleiner Gasmengen die Zusammensetzung des Gasrückstandes verändern könne. Wenn das Gemenge nur Stickgas und Sauerstoffgas enthält, so braucht man bei dessen Analyse die Anwendung einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung, die längere Zeit mit reinem Stickgas in Berührung stand, nicht zu scheuen; dieser Forderung wird schon genügt, wenn die Kupferchlorürlösung in einer nicht ganz ge-

füllten Flasche, die selten geöffnet wird, oder in den oben beschriebenen Pipetten (Fig. 627) aufbewahrt wird. Die Sache würde sich aber anders verhalten, sobald außer dem Stickgase noch andere Gase in dem Rückstande enthalten wären.

Die Analyse der Luft mit Hülfe der Absorptionsmittel dauert länger als die Verbrennung mit Wasserstoff. Um allen Zweifeln über die Genauigkeit der Analyse vorzubeugen, muß man sich nothwendig überzeugen, daß sich der Gasrückstand bei längerer Berührung mit Absorptionsmitteln nicht weiter vermindert. Dagegen erfolgt durch den Wasserstoff stets sogleich die vollständige Verbrennung, wenn man nur zur Beförderung der innigen Mengung der Gase dieselben zweimal aus dem Absorptionsrohr in das Meßrohr hat übergehen lassen und wenn das Verhältniß des Knallgases zum Rückstande nicht unter die oben bezeichnete Grenze sank, was man leicht erkennt, sobald die Analyse beendigt ist.

In gewissen Fällen, die weiter unten näher besprochen werden sollen, muß man bei der Analyse statt der Verbrennung, die Anwendung der Absorptionsmittel für das Sauerstoffgas vorziehn.

Um aus Gasgemengen schwefligsaures Gas zu absorbiren, bedient man sich des Kali's; bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kohlensäuregas nimmt man statt des Kali's rothes Quecksilberoxyd oder Bleisuperoxyd; beide absorbiren nur das schwefligsaure Gas. Um dies auszuführen, streicht man diese Oxyde, mit Wasser angemacht, auf einen nicht glasirten Porzellanstab, auf dem sie nach dem Trocknen noch haften; dann führt man diesen Stab in das Absorptionsrohr, und läßt dort aus dem Gasgemenge alles schwefligsaure Gas vollständig absorbiren. Noch leichter lassen sich beide Gase durch eine concentrirte Auflösung von saurem chromsauren Kali, die man mit Schwefelsäure versetzt hat, trennen, indem diese nur das schwefligsaure Gas absorbirt.

Zur Absorption von Cyangas dient Kali; zwar wird es auch von Quecksilberoxyd, was in Wasser aufgeschlemmt ist, absorbirt, doch nur sehr langsam.

Um Schwefelwasserstoff aus einem Gemenge abzuscheiden, dient eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd oder von essigsaurem Bleioxyd.

Oelbildendes Gas oder Elaylgas, C^4H^4, wird von rauchender oder Nordhäuser Schwefelsäure, die sehr reich an wasserfreier Säure sein muß, absorbirt; die erforderliche Säure erhält man, indem man die concentrirteste Säure in ein Rohr gießt, worin man wasserfreie Säure verdichtet hat. Man kann zwar ein wenig von dieser rauchenden Säure mittelst einer gekrümmten Pipette in das Absorptionsrohr bringen; es bildet sich dann indessen viel schweflige Säure durch die Wirkung der wasserfreien Säure auf das Quecksilber. Besser tränkt man ein Stückchen Platinschwamm oder Coak, was an einem Platindraht befestigt ist, mit der Säure und führt dies in das Gas ein. Jedenfalls muß man vor dem Messen das Gas in einem zweiten Cylinder durch Berührnng mit einer alkalischen Lösung von sauren Dämpfen befreien. Es ist auch von Wichtigkeit, daß das Gasgemenge, welches mit rauchender Schwefelsäure behandelt wird, keinen Sauerstoff mehr enthält; denn das Quecksilber könnte, in Berührung mit der Säure, leicht etwas davon absorbiren.

Die Anwendung der Absorptionsmittel läßt sich bei Gasanalysen häufig mit der Verbrennung vortheilhaft verbinden; aber es ist dabei die größte Umsicht erforderlich, da sie leicht zu Irrthümern führen können, vorzüglich wenn das zu bestimmende Gas nur in sehr geringer Menge vorhanden ist.

Anwendung dieser Methoden auf die Analyse einiger Gasgemenge.

§ 1245. Auf den nächstfolgenden Seiten wollen wir näher beschreiben, wie man bei der Anwendung dieser Verfahrungsarten zur Analyse verschiedener Gasgemenge verfährt; indessen wollen wir uns dabei darauf beschränken, daß keine anderen Gase als Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Elaylgas, C^4H^4, und Sumpfgas, C^2H^4, im Gemenge vorkommen.

Wenn darin noch Kohlensäure, Cyan, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure vorkämen, so würde man diese zuerst durch die angegebenen Absorptionsmittel (§ 1244) ausscheiden.

Wir setzen also voraus, daß alle diese Gase, vor allem die Kohlensäure vorher abgeschieden sind.

Gemenge aus Sauerstoffgas und Stickgas.

§ 1246. Die Analyse der Gemenge von Sauerstoffgas und Stickgas wird durch Verbrennung im Eudiometer ausgeführt, wie es oben (§ 1241) näher beschrieben ist. Wir wollen hier nur die beiden äußersten Fälle betrachten:

1) Wenn das Gasgemenge sehr wenig Sauerstoff enthält;
2) Wenn darin sehr wenig Stickgas enthalten ist.

Beträgt das Sauerstoffgas im Gemenge nur sehr wenig, so erfolgt keine Entzündung mehr oder die Verbrennug bleibt doch nur unvollständig. Man muß in diesem Falle eine gewisse Menge reines Knallgas zusetzen, was man durch Wasserzersetzung mittelst der Säule erhält; erst nachdem man das Ganze durch mehrmaliges Uebertreiben aus dem Meßrohr in das Absorptionsrohr innig gemengt hat, läßt man den Funken durchschlagen; die Verbrennung ist nun vollständig erfolgt und die Volumverminderung ergiebt die Summe des Sauerstoff- und Wasserstoff-Gases, die sich mit einander verbunden haben. ⅓ dieser Summe kommt dem Sauerstoffgase und ⅔ dem Wasserstoffgase zu. Auf das zugesetzte Knallgas braucht man gar keine Rücksicht zu nehmen, weil es bei der Verbrennung vollständig verschwindet. Natürlich muß man sich überzeugen, ob das Volum des zugesetzten Wasserstoffgases auch mehr als ⅔ des verschwundenen Gas-Volums betrug; wäre dies nicht der Fall, so könnte im Gasrückstande aus Mangel an Wasserstoff noch Sauerstoffgas übrig geblieben sein.

Um reines Knallgas mittelst der Säule darzustellen, bringt man frisch ausgekochtes und mit ein wenig Schwefelsäure angesäuertes Wasser in ein weites an einem Ende geschlossenes Glasrohr; in dieses Wasser senkt man zwei Stücke Platinblech, welche, an Platindrähten befestigt, die beiden Pole einer Säule

bilden. Durch den Kork des Glasrohrs geht, außer den beiden Poldrähten noch ein Gasleitungsrohr, welches das entwickelte Gas nach einer Quecksilberwanne zum Auffangen leitet. Vier Bunsensche Elemente von mittlerer Ladung genügen, um reichliche Mengen von Gas zu liefern. Man läßt das Gas anfangs ein paar Stunden lang durch das Quecksilber entweichen, um sicher zu sein, daß das Wasser die beiden Gase gerade in der Menge aufgelöst hat, wie es unter einer Atmosphäre aus 1 Vol. Sauerstoffgas und 2 Wasserstoffgas erfolgen muß. Man sammelt dann das Gas unter Cylindern auf. Vor seiner Anwendung muß man es prüfen, ob es auch ohne Rückstand verbrennt. Um dies zu prüfen, mißt man im Eudiometer genau ein gewisses Volum atmosphärischer Luft ab, läßt etwa eben so viel Knallgas dazu treten; nach vollbrachter Mengung der Gase, läßt man den Funken durchschlagen. Enthält das Knallgas beide Gase genau in dem Verhältniß, daß sie miteinander gerade auf Wasser bilden, so muß das Volum der atmosphärischer Luft nach der Verbrennung des Knallgases wieder genau das alte sein.

Wenn, statt des Stickgases, Sauerstoffgas im Gemenge stark vorherrscht, so erfolgt bei hinlänglichem Zusatze von Wasserstoffgas die Verbrennung leicht und vollständig. Wenn man aber die Zusammensetzung des Gases auch noch nicht annäherungsweise kennt, so sieht man sich oft genöthigt, mehr Wasserstoffgas zuzusetzen, als man messen kann, wenn dabei das Gas stets auf das gleiche Volum gebracht werden soll, weil die Quecksilbersäule, die jenem Volum das Gleichgewicht hält, höher als bis zum oberen Ende des Rohrs cd reichen würde. Man hätte allerdings diesem Uebelstande dadurch begegnen können, daß man ein kleineres Gasvolum der Analyse unterworfen hätte; aber man kann die Analyse doch auch auf die Weise ausführen, daß man das Gas, statt nur bis zur Marke m, bis zu einem tieferen Striche m′ herabkommen läßt. Nachdem man das Gasgemenge nahezu mit der äußern Luft in Gleichgewicht gesetzt hat, läßt man den elektrischen Funken überspringen und mißt hernach die Spannkraft des Rückstandes

entweder beim Niveau m oder bei m′. Es läßt sich leicht berechnen aus dem Ergebniß einer neuen Messung, welchen Unterschied in der Spannkraft dasselbe Gasgemenge zeigen wird, je nachdem es beim Niveau m oder m′ gemessen wird. Es wird häufig vorkommen, daß der Verbrennungs-Rückstand, der nach und nach die Theilstriche m und m′ berührte, Spannkräfte besitzt, die sich im Rohr i h messen lassen; sonst müßte man etwas Gas heraus oder etwas Luft hereinlassen, um entweder beim Theilstriche m oder m′ zu messen. Wenn H′ und H″ die Spannkräfte bezeichnen, je nachdem dasselbe Gas bei m oder m′ gemessen ist, und H die Spannkraft des mit Wasserstoff gemengten Gases bei m′ gemessen, so wäre seine Spannkraft x bei m gemessen offenbar

$$x = H \frac{H'}{H''}.$$

Oft begegnet einem die umgekehrte Schwierigkeit: der Gasrückstand ist zu klein, um sich bei m messen zu lassen; man mißt ihn dann bei einem bezeichneten höheren Punkte und berechnet, auf ähnliche Weise wie eben die Spannkraft, welche das Gas zeigen würde, wenn sein Niveau bis m herabgedrängt wäre.

Man kann diese Schwierigkeit auf eine andere Weise umgehn: Wenn man das Gasvolum, welches zu klein war, um beim gewöhnlichen Theilstrich gemessen zu werden, in das Absorptionsrohr übergeführt hat, läßt man in das Meßrohr eine gewisse Menge Luft eintreten, deren Spannkraft gemessen wird, indem das Quecksilber bei den Marken m und ζ steht; nun läßt man das im Absorptionsrohr aufgesammelte Gas in das Absorptionsrohr übertreten und bestimmt die Zunahme der Spannkraft.

Ist im Gasgemenge nur sehr wenig Stickgas vorhanden und kein großer Ueberschuß von Wasserstoffgas zugesetzt, so kann es vorkommen, daß sich der Verbrennungsrückstand nur messen läßt, wenn er auf ein sehr kleines Volum reducirt wird. In solchen Fällen betrachtet man diese Analyse nur als eine Annäherung und führt eine zweite aus, wobei man aber mehr Wasserstoffgas zusetzt.

Gemenge von Wasserstoffgas und Stickgas.

§ 1247. Um dies Gemenge zu analysiren, verbrennt man es im Eudiometer mit überschüssigem Wasserstoff; $\frac{2}{3}$ des verschwundenen Gasvolums sind dann Wasserstoffgas. Man hat hier aber wohl darauf zu achten, daß das verbrennende Knallgas nicht mehr als $\frac{8}{10}$ vom unverbrannten Gasrückstande beträgt, weil sich sonst in Folge der starken Erhitzung zuviel Quecksilberdampf und daraus salpetersaures Quecksilberoxydul bildet (§ 1243). Durch stärkeren Zusatz von Sauerstoffgas kann man diesem Uebelstande leicht vorbeugen, da ein etwas größerer oder kleinerer Ueberschuß desselben das Resultat der Analyse in keiner Weise beeinträchtigt. Man kann die Verbrennung auch in zwei Malen ausführen; indem man nämlich zuerst eine unzulängliche Menge von Sauerstoffgas hinzuläßt, mißt und damit verbrennt; nachdem man den Rückstand für sich gemessen hat, läßt man wieder Sauerstoffgas hinzu, doch nun im Ueberschuß, mißt wieder genau, verbrennt und mißt nochmals; dies Verfahren ist vorzüglich da das beste, wo nur sehr wenig Stickgas vorhanden ist und ein großer Ueberschuß von Sauerstoffgas zugesetzt werden muß, damit der Verbrennungsrückstand gemessen werden kann. Man kann auch zur Volumvermehrung atmosphärische Luft zulassen, die man genau mißt, worauf noch Sauerstoffgas zugesetzt wird, damit dasselbe sicher im Ueberschuß vorhanden ist.

Wäre dagegen das Wasserstoffgas in sehr geringer Menge zugegen, so würde man ein unendzündliches Gemenge erhalten, wenn man nur Sauerstoffgas zusetzte. Um der vollständigen Verbrennung gewiß zu sein, müßte man noch eine passende Menge Knallgas zusetzen,

Gemenge von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas.

§ 1248. Nach der Messung läßt man den Funken durch das Gas schlagen; $\frac{2}{3}$ des verschwundenen Gasvolums war

Wasserstoffgas und ½ Sauerstoffgas. Der Gasrückstand ist Sauerstoff oder Wasserstoff; wovon man sich leicht überzeugen kann. Wäre der Rückstand zu gering, um so für sich gemessen zu werden, so hätte man ihn nur qualitativ zu untersuchen und dann noch eine zweite Analyse, unter Zusatz von überschüssigem Sauerstoff- oder Wasserstoff-Gas, anzustellen, oder man bediente sich des oben beschriebenen Kunstgriffes.

Gemenge von Stickgas, Sauerstoffgas und Wasserstoffgas.

§ 1249. Die Analyse eines solchen Gemenges wird wie die des vorigen ausgeführt; nur muß man sich durch eine vorläufige Verbrennung überzeugen, ob dabei Sauerstoff- oder Wasserstoffgas übrig bleibt, dabei setzt man das fehlende Gas im Ueberschuß hinzu, und wenn es nöthig sein sollte, noch Knallgas. Die Vorsichtsmaaßregeln sind hier dieselben, wie bei der Analyse von Gemengen aus Sauerstoff- und Wasserstoff-Gas; außerdem ist aber noch zu beachten, daß wenn die Verbrennung bei Gegenwart von überschüssigem Sauerstoffgas geschieht, das Volum des Knallgases nie mehr als 0,8 vom Volum des Gasrückstandes nach der Verbrennung beträgt, weil sonst auch Stickstoff verbrennt. Durch Zusatz einer gewissen Menge von atmosphärischer Luft, die man in Abrechnung bringt, läßt sich diesem Uebelstande immer leicht vorbeugen.

Gemenge von Sauerstoffgas und Kohlenoxydgas.

§ 1250. Man läßt den Funken durchschlagen und mißt den Rückstand, dieser wird ins Absorptionsrohr hinübergetrieben und dort mit etwas Kalilauge behandelt, um die bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure zu absorbiren. Aus der Volumabnahme ergiebt sich das Volum der gebildeten Kohlensäure. Nun bildet 1 Vol. Kohlenoxydgas mit ½ Vol. Sauerstoffgas 1 Vol. Kohlensäuregas. Das Volum des Kohlenoxydgases im Gemenge ist also gleich dem Volum der erhaltenen Kohlen-

säure; es ist also auch doppelt so groß als das bei der Verbrennung verschwundene Gasvolum.

Wenn nur sehr wenig Kohlenoxydgas im Gemenge enthalten ist, so erfolgt entweder gar keine oder doch nur eine unvollständige Verbrennung durch den electrischen Funken, man muß dann Knallgas zusetzen. Der Zusatz von diesem Gase ist jedenfalls vortheilhaft, weil sonst in Folge der nicht sehr beträchtlichen Wärmeentwickelung bei der Verbrennung des Kohlenoxydgases die Verbrennung unvollständig bleibt.

Gemenge von Stickgas und Kohlenoxydgas.

§ 1251. Man setzt einem solchen Gase überschüssiges Sauerstoffgas zu, mißt genau und nach Zusatz von etwas Knallgas, läßt man den Funken durchschlagen. Das Volum des Kohlenoxydgases ist doppelt so groß, als das bei der Verbrennung verschwindende Volum, und eben so groß, als das darauf durch Kali absorbirte Volum von Kohlensäure. Man hat nur darauf zu achten, daß die Menge der verbrennlichen Gase nicht so groß wird, daß auch Stickgas oxydirt wird. Dieser Uebelstand ist hier nur dann zu fürchten, wenn man viel Knallgas zugesetzt hat, weil sich dadurch die Temperatur so hoch steigert, daß sich viel Quecksilberdämpfe bilden. Man entgeht dieser Fehlerquelle am besten durch Zusatz einer bestimmten Menge von atmosphärischer Luft, die dann in Abrechnung gebracht wird.

Gemenge von Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas.

§ 1252. Ein solches Gemenge wird mit etwas mehr als seinem gleichen Volum Sauerstoffgas versetzt; man verbrennt und mißt das verschwundene Volum m; darauf läßt man die Kohlensäure absorbiren und bestimmt durch neue Messung ihr Volum n. Das im Gemenge enthaltene Wasserstoffgas x bedarf zu seiner Verbrennung sein halbes Volum Sauerstoffgas; folglich beträgt die Volumverminderung in Folge der Ver-

brennung des Wasserstoffgases $\frac{3}{2}$x. Das Volum z von Kohlenoxydgas verzehrt bei der Verbrennung sein halbes Volum Sauerstoffgas; die durch diese Verbrennung erfolgte Volumabnahme ist also $\frac{1}{2}$z. So hat man also:

$$\frac{3}{2}x + \frac{1}{2}z = m,$$
$$z = n,$$

woraus

$$x = \frac{2m - n}{3}.$$

Man muß hiebei hinlänglich Sauerstoff zusetzen, damit nach der Verbrennung noch Gas genug übrig bleibt, um es genau messen zu können. Wenn im Gemenge ursprünglich sehr wenig Wasserstoffgas vorhanden wäre, so müßte man zur Vorsicht nach der Verbrennung eine passende Menge von Knallgas zulassen und noch einmal verbrennen, um sicher zu sein, daß auch alles Kohlenoxydgas verbrannt sei.

Gemenge von Stickgas, Sauerstoffgas und Kohlenoxydgas.

§ 1253. Wenn ein Gemenge viel Stickgas, wenig Kohlenoxydgas und mehr Sauerstoffgas enthielte, als nöthig, um mit dem Kohlenoxydgas Kohlensäure zu bilden, so brauchte man nur noch Knallgas zu zusetzen und zu verbrennen. Mag m die bei der Verbrennung erfolgende Volumverminderung und n das Volum der gebildeten Kohlensäure bezeichnen, V das ursprüngliche Gesammtvolum des Gemenges, y das Sauerstoffgas, z das Kohlenoxydgas und u das Stickgas, so hat man zuerst die beiden Gleichungen

$$z = n$$
$$\frac{z}{2} = m, \text{ also } n = 2m,$$

woraus sich derselbe Werth für z ergeben muß; was dann beweisen wird, daß in der That Kohlenoxydgas im Gemenge existirte.

Man setzt nun überschüssiges Wasserstoffgas hinzu, und,

wenn man vermuthet, daß nur noch wenig Sauerstoffgas im Gase übrig geblieben ist, eine gewisse Menge Knallgas; wenn m′ die jetzt durch die Verbrennung erfolgende Volumverminderung ausdrückt, so hat man

$$y = \frac{n}{2} + \frac{m'}{3},$$

$$u = V - y - z = V - \frac{3n}{2} - \frac{m'}{3}.$$

Wenn das Kohlenoxydgas gegen das Sauerstoffgas bedeutend vorherrscht, so muß man gleich überschüssiges Sauerstoffgas a zusetzen, und man hat dann, wenn man die obigen Bezeichnungen beibehält:

$$z = n,$$

$$z = 2m,$$

$$y = \frac{n}{2} + \frac{m'}{3} - a,$$

$$u = V - y - z = V - 3m - \frac{m'}{3} + a.$$

Wäre die Menge des vorhandenen Stickgases sehr bedeutend, so müßte man bei der ersten Verbrennung, falls das Kohlenoxydgas stark vorherrschte, eine große Menge Sauerstoffgas zusetzen, und bei der Verbrennung einen großen Ueberschuß von Wasserstoffgas, um nach jeder Verbrenunng ein hinlänglich großes Volum rückständig zu haben, so daß die Messung im Apparate mit Genauigkeit ausgeführt werden kann. Wenn eine dieser Verbrennungen matt erscheint, so muß man etwas Knallgas zusetzen und von Neuem den Funken durchleiten, um zu sehen, ob das Gasvolum dadurch eine Abnahme erleidet.

Gemenge von Stickgas, Sauerstoffgas, Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas.

§ 1254. Je nachdem in einem solchen Gemenge das eine oder das andere Gas vorherrscht, wird die Ausführung der Analyse etwas verschieden. Wir wollen zuerst den Fall setzen, daß mehr Sauerstoffgas vorhanden, als zur vollständigen Verbrennung des Wasserstoffs und Kohlenoxydes nöthig ist; in

diesem Falle verbrennt man das gemessene Volum direkt, wenn die Menge des brennbaren Gemenges im Verhältniß zu dem unverbrannten beträchtlich ist; wenn dies aber nicht der Fall ist, so läßt man den Funken erst nach Zusatz von Knallgas durchschlagen. Mag m das bei der Verbrennung verschwindende Gasvolum bezeichnen, x das Volum des Wasserstoffs, so ist unter Beibehaltung der übrigen Bezeichnungen, wie vorher:

$$\frac{3}{2}x + \frac{1}{2}z = m.$$

Dann wird das Kohlensäuregas mit Kali fortgenommen. Mag n das verschwundene Volum Kohlensäuregas bedeuten, so ist

$$z = n.$$

Man bringt nun überschüssiges Wasserstoffgas hinzu, läßt verbrennen und beobachtet die neue Volumabnahme m; danach ist

$$y = \frac{m'}{3} + \frac{z}{2} + \frac{x}{2}$$

endlich

$$u = V - x - y - z.$$

Hieraus ergiebt sich:

$$x = \frac{2m - n}{3},$$

$$y = \frac{m + m' + n}{3},$$

$$z = n$$

$$u = V - \frac{3m + m' + 3n}{3},$$

Um die Menge von u, die hier nur aus dem Verluste bestimmt ist, zu controlliren, kann man das letzte rückständige Gemenge aus Stickgas und Sauerstoffgas mit einem Ueberschuß von Wasserstoffgas verbrennen.

Wenn im Gemenge nicht genug Sauerstoffgas vorhanden ist, um alles Kohlenoxyd- und Wasserstoffgas zu verbrennen, so setzt man eine bestimmte Menge a zu, und führt die Analyse ganz wie vorher aus, die obigen Gleichungen behalten ihre Gültigkeit, nur muß man endlich von dem für y erhaltenen Werthe die zugesetzte Menge a abziehn.

Wenn endlich der Gehalt an Stickgas nur sehr klein wäre, so müßte man nur vor jeder Verbrennung einen hinlänglich großen Ueberschuß von Wasserstoff- und Sauerstoff-Gas zusetzen, damit der Gasrückstand groß genug ist, um leicht und genau im Apparat gemessen werden zu können. Man kann sich in diesem Falle auch durch Zusatz einer gewissen Menge von atmosphärischer Luft helfen, die man schließlich in Abrechnung bringt.

Gemenge von Sauerstoffgas und Sumpfgas.

§ 1255. Wenn das vorhandene Sauerstoffgas nicht mehr als genügend wäre, um das Sumpfgas vollständig zu verbrennen, so müßte man eine gewisse Menge a von Sauerstoffgas zusetzen und schließlich in Abzug bringen. Möge durch m das Volum bezeichnet werden, was bei der Verbrennung verschwindet und n dasjenige, was dann vom Kali absorbirt wird.

1 Vol. Sumpfgas fordert zur Verbrennung 2 Vol. Sauerstoffgas und giebt 1 Vol. Kohlensäure. Wenn v das Volum des Sumpfgases bezeichnet, so hat man

$$2v = m$$

$$v = n, \text{ wonach } 2n = m$$

Beide Bestimmungen müssen für v denselben Werth geben, wenn das Gas Sumpfgas war.

Gemenge von Wasserstoffgas und Sumpfgas.

§ 1256. Man setzt diesem Gemenge einen großen Ueberschuß von Sauerstoffgas zu, damit nach der Verbrennung noch soviel Gas übrig ist, daß man es im Apparate genau messen kann. Das nach dem Durchschlagen des Funkens verschwundene Gasgemenge sei m; das Volum der dann durch Kali absorbirten Kohlensäure n, das Wasserstoffgas x und das Sumpfgas v, so haben wir

$$\tfrac{3}{2}x + 2v = m$$

$$v = n$$

also:

$$x=\frac{2m-4n}{3},$$

und als Controlle:

$$V=x+v.$$

Eine andere Controlle bietet sich dar in der Bestimmung der Menge a von Sauerstoffgas, die bei der Verbrennung verschwunden ist. Man hat dann:

$$\frac{x}{2}+2v=a;$$

daraus leitet man die Bedingungsgleichung ab:

$$V+a=m+n;$$

diese gilt übrigens für die Kohlenwasserstoffe, deren Gemenge mit Wasserstoff, für Gemenge von Wasserstoff und Kohlenoxydgas und folglich auch für Gemenge von allen diesen verschiedenen Gasen.

Gemenge von Kohlenoxydgas und Sumpfgas.

§ 1257. Man verbrennt ein solches Gemenge mit großem Ueberschusse von Sauerstoffgas, um den letzten Gasrückstand genau messen zu können; das bei der Verbrennung verschwundene Volum sei m, das bei der Absorption durch Kali gebundene Volum von Kohlensäure sei n, das Kohlenoxydgas und das Sumpfgas v, so haben wir

$$\frac{z}{2}+2v=m,$$

$$z+v=n,$$

also:

$$z=\frac{4n-2m}{3},\quad v=\frac{2m-n}{3},$$

und als Controlle:

$$V=z+v$$

Wenn man die bei der Verbrennung verschwindende Menge a von Sauerstoffgas bestimmt, so erhält man

$$\frac{z}{2}+2v=a;$$

daraus wird noch abgeleitet:

$$V + a = m + n.$$

Man kann diesem Gemenge auch eine gewisse Menge k von atmosphärischer Luft und überschüssiges Sauerstoffgas zusetzen, wobei man aber die Verhältnisse vermeidet, wo sich bei der Verbrennung Stickstoff oxydiren kann; das erste Verfahren ist indessen vorzuziehen.

Gemenge von Stickgas, Sauerstoffgas und Sumpfgas.

§ 1258. Man setzt einem solchen Gemenge überschüssiges Sauerstoffgas b hinzu, verbrennt und beobachtet die Volumabnahme m; darauf wird die Menge n der gebildeten Kohlensäure durch Absorption mit Kali bestimmt. Wenn wir die obigen Bezeichnungen beibehalten, so haben wir

$$2v = m,$$
$$v = n,$$
$$V = y + v + u.$$

Durch eine Verbrennung mit überschüssigem Wasserstoffgas bestimmt man nun die Menge y' von Wasserstoffgas im Rückstande. Wenn m' die Volumabnahme bei dieser Verbrennung bezeichnet, so ist

$$y' = \frac{m'}{3}.$$

Uebrigens ist die bei der ersten Verbrennung verschwundene Menge a von Sauerstoffgas

$$a = 2v,$$

also

$$y = a + y' - b = a + \frac{m'}{3} - b.$$

Daraus leitet man ab:

$$v = \frac{m}{2} = n,$$
$$y = a + \frac{m'}{3} - b,$$
$$u = V + b - a - \frac{m'}{3} - n.$$

Gemenge von Stickgas, Sauerstoffgas, Wasserstoffgas und Sumpfgas.

§ 1259. Dies Gemenge kommt nicht selten in der von Menschen und Thieren ausgeathmeten Luft vor, das Stickgas ist dann sehr vorherrschend, Sauerstoffgas ist mehr als hinlänglich vorhanden, um alle verbrennlichen Gase zu verbrennen, aber das Gemenge ist nicht entzündlich. Man setzt eine passende Menge von Knallgas hinzu und beobachtet die jetzt bei der Verbrennung erfolgende Volumabnahme m, darauf die vom Kali absorbirte Kohlensäure n. Aus diesen ersten zwei Arbeiten haben wir:

$$\frac{3x}{2} + 2v = m,$$

daraus

$$x = \frac{2m - 4n}{3}.$$

Die Menge y′ von Sauerstoffgas, die bei dieser Verbrennung verzehrt wurde, ist

$$y' = \frac{x}{2} + 2v = \frac{m + 4n}{3}.$$

Nach dieser Behandlung enthält das Gemenge noch y″ von Sauerstoff und u von Stickstoff, (wenn wir deren Menge in Bruchtheilen des ursprünglichen Gasvolums durch y″ und u bezeichnen;) dieser Rest wird nach dem früher (§ 1246) beschriebenen Verfahren analysirt. Die Gesammtmenge y von Sauerstoffgas im Gemenge war also:

$$y = y' + y''.$$

Zur Sicherheit bestimmt man direkt durch Absorptionsmittel in einer neuen Portion die Gesammtmenge y des Sauerstoffgases. Man erhält so eine Controllbestimmung, aus der sich ergiebt, daß das brennbare Gas wirklich aus Wasserstoffgas und Sumpfgas besteht.

Wäre kein überschüssiges Sauerstoffgas im ursprünglichen Gemenge vorhanden, so würde man eine passende Menge a von Sauerstoffgas hinzusetzen und diese am Ende in Abrechnung bringen; übrigens würde man die Analyse wie vorher ausführen.

Gemenge von Stickgas, Sauerstoffgas, Kohlenoxydgas, Wasserstoffgas und Sumpfgas.

§ 1260. Zuerst hat man sich zu überzeugen, ob im Gemenge überschüssiges Sauerstoffgas vorhanden ist; wäre dies nicht der Fall, so müßte man hinlänglich zusetzen, so daß er mehr als hinreichend ist, um allen Wasserstoff und Kohlenstoff der Gase zu Wasser und Kohlensäure zu verbrennen.

Die Verbrennung, die nöthigenfalls unter Zusatz von Knallgas ausgeführt wird, ergiebt eine Volumabnahme m; darauf wird von Kali ein Volum n von Kohlensäure absorbirt; man hat dann:

[1] $$\frac{z}{2}+\frac{3x}{2}+2v=m,$$

[2] $$z+v=n,$$

[3] $$y'=\frac{z}{2}+\frac{x}{2}+2v.$$

Der Gasrückstand enthält nur Stickgas und Sauerstoffgas, deren Menge u und y leicht bestimmt wird, und nun als bekannt gesetzt wird.

Endlich bestimmt man mit einer frischen Portion Gas den Gesammtinhalt y an Sauerstoffgas durch Absorption; man findet so

[4] $$y'=y-y''.$$

Die Gleichungen [1], [2], [3] genügen, um daraus die Werthe von x, z und v zu berechnen, sie geben:

$$x=m-y',\ v=y'-\frac{m+n}{3},\ z=\frac{m+4n}{3}-y'.$$

Gemenge von Sauerstoffgas und Elaylgas.

§ 1261. Auch hier hat man sich zuerst zu überzeugen, und nöthigenfalls dafür zu sorgen, daß mehr Sauerstoffgas mit dem Elaylgas, C^4H^4, gemengt ist, als zur vollständigen Verbrennung zu Wasser und Kohlensäure nöthig ist; auch muß noch hinlänglich viel Sauerstoffgas nach der Verbrennung übrig bleiben, so daß sich der Gasrückstand genau messen läßt.

Andererseits muß das Verhältniß des brennbaren Gasgemenges zum indifferenten nicht zu groß sein, weil sonst durch die Heftigkeit der Explosion das Eudiometerrohr leicht zerschmettert werden könnte. Wenn der Gehalt an Elaylglas sehr bedeutend ist, so mißt man am besten hier im Apparate eine gewisse Menge atmosphärischer Luft ab, und läßt dann das zu untersuchende Gas hinzu; darauf, wenn dies nothwendig ist, eine gewisse zu messende Menge Sauerstoffgas, aber nicht genug, um das brennbare Gas vollständig zu verbrennen. Nach der Verbrennung dieser Mischung, die mit schwächerer Kraft erfolgt, als bei vollkommner Verbrennung des Ganzen, läßt man überschüssiges Sauerstoffgas hinzu und mißt dies genau, worauf der Rest der brennbaren Gase vollständig verbrannt wird; sollte aber das Gas diesmal nur matt verbrennen, so wäre es rathsam, etwas Knallgas zuzusetzen und noch einmal zu verbrennen. Mag m das Gasvolum bezeichnen, was bei diesen verschiedenen Vrrbrennungen verschwunden ist, und n das Volum der vom Kali absorbirten Kohlensäure; da 1 Vol. Elaylgas zur Verbrennung 3 Vol. Sauerstoffgas erfordert und 2 Vol. Kohlensäure erzeugt, so hat man, wenn w das Volum des vorhandenen Elaylgases bedeutet:

$$2w = m,$$
$$2w = n, \text{ also } m = n.$$

Bei dem letzten Verfahren braucht man weniger Sorge zu hegen, daß das Eudiometer zerschmettert werden könnte; man vermeidet übrigens leicht die Bildung salpetriger Produkte, die nur bei der zweiten Verbrennung stattfinden könnte; aber meistens findet bei dieser nur mäßige Entwickelung von Hitze statt.

Gemenge von Wasserstoffgas und Elaylgas.

§ 1262. Wenn nur ein wenig Elaylgas im Gemenge ist, so braucht man nur einen großen Ueberschuß von Sauerstoffgas zuzusetzen und zu verbrennen, worauf die Volumabnahme zuerst nach der Verbrennung m und dann nach der Absorption

der Kohlensäure n durch Kali bestimmt wird. Nach der Verbrennung muß ein hinlänglich großes Volum Sauerstoffgas übrig bleiben und eine genaue Messung gestatten. Man hat dann:

$$\frac{3x}{2}+2w=m, \text{ alſo } w=\frac{n}{2},$$
$$2w=n, \qquad x=\frac{2}{3}(m-n).$$

Wäre das Elaylgas im ursprünglichen Gemenge in großer Menge enthalten, so wäre es besser in zwei Malen zu verbrennen, und zwar gemengt mit atmosphärischer Luft. In diesem Falle mißt man zuerst eine gewisse Menge atmosphärischer Luft ab, darauf das Gasgemenge und endlich eine solche Menge von Sauerstoffgas, daß dieselbe mit Einschluß des Sauerstoffs der zugesetzten Luft nicht genügend ist, um eine vollständige Verbrennung zu bewirken. Man läßt den Funken durchschlagen, setzt überschüssiges Sauerstoffgas und, wenn es nöthig scheint, etwas Knallgas hinzu, und verbrennt das Gemenge noch einmal.

Zur Controlle bietet sich die Bestimmung der Menge des nach diesen Verbrennungen übrigbleibenden Sauerstoffgases dar. Man kennt dann die Gesammtmenge y des verzehrten Sauerstoffgases und diese muß sein:

$$y=\frac{x}{2}+3w.$$

Jedenfalls ist diese Controlle von Nutzen; sie wird unentbehrlich, wenn man nicht sicher ist, ob das Gasgemenge nur aus Wasserstoffgas und Elaylgas besteht.

Gemenge von Kohlenoxydgas und Elaylgas.

§ 1263. Die Analyse wird nach demselben Verfahren und mit denselben Vorsichtsmaßregeln wie im vorigen Falle ausgeführt. Die Beziehungen, welche sich aus dem Mengenverhältnisse ergeben, worin die beiden Gase zu einander stehn, sind folgende:

$$\frac{z}{2}+2w=m \text{ alſo } x=2(n-m),$$
$$z+2w=n \qquad w=m-\frac{n}{2}.$$

Wenn a das Volum des verzehrten Sauerstoffs bezeichnet, so ergeben sich noch folgende Beziehungen:

$$z + w = V,$$
$$\frac{z}{2} + 3w = a, \text{ also } V + a = m + n.$$

Gemenge von Sumpfgas und Elaylgas.

§ 1264. Die Analyse wird wie in den früheren Fällen ausgeführt. Man hat dann die Gleichungen:

$$2v + 2w = m \quad \text{also} \quad v = 2(n - m)$$
$$v + 2w = n \qquad w = \frac{2m - n}{2};$$

hiezu kommen noch folgende Beziehungen, woraus sich die Controlle ergiebt,

$$v + w = V$$
$$2v + 3w = a,$$

danach ist noch

$$V + a = m + n.$$

Gemenge von Wasserstoffgas, Sumpfgas und Elaylgas.

§ 1265. Das analytische Verfahren ist dasselbe, wie vorher; nur muß man das Volum a von Sauerstoffgas bestimmen, was bei der Verbrennung verzehrt wird; man hat dann

$$\frac{3x}{2} + 2v + 2w = m, \text{ also } x = 2(m + 2n - 2a),$$
$$v + 2w = n, \qquad v = 6a - 7n - 2m,$$
$$\frac{x}{2} + 2v + 3w = a, \qquad w = m + 4n - 3a.$$

Es bleibt nur eine Controlle übrig in der Beziehung:

$$V = x + v + w$$

woraus wir aber die Bedingungsgleichung bilden:

$$V + a = m + n,$$

Gemenge von Sauerstoffgas, Sumpfgas und Elaylgas.

§ 1266. Man verfährt bei der Analyse wie in den vorigen Fällen; dabei ist

$$2v + 2w = m \text{ also } v = m - n$$
$$v + 2w = n \qquad w = \frac{2n-m}{2},$$
$$y + v + w = V \qquad y = V - \frac{m}{2}.$$

Man würde durch Bestimmung des zur Verbrennung verbrauchten Sauerstoffs a ein Mittel zur Controlle finden; es ergiebt sich die Beziehung

$$2v + 3w = a + y;$$

und diese führt zur Bedingungsgleichung

$$V + a = m + n.$$

Gemenge von Stickgas, Sumpfgas und Elaylgas.

§ 1267. Das Gemenge wird ebenso wie die vorigen analysirt; man hat die Beziehungen

$$2v + 2w = m, \text{ also } v = m - n,$$
$$v + 2w = n, \qquad w = \frac{2n-m}{2},$$
$$u + v + w = V, \qquad u = V - \frac{m}{2};$$

zur Controlle können wir aus der Beziehung

$$2v + 3w = a$$

die Bedingungsgleichung bilden:

$$V + a = m + n.$$

Gemenge von Stickgas, Sauerstoffgas, Sumpfgas und Elaylgas.

§ 1268. Auch hier verfährt man bei der Analyse, wie in den früheren Fällen; nur muß man am Ende des Versuchs genau die Menge a des zugesetzten Sauerstoffgases bestimmen, die bei der Verbrennung verschwunden ist; die Beziehungen sind folgende:

$$2v + 2w = m, \text{ also } v = m - n,$$
$$v + 2w = n, \qquad w = \frac{2n-m}{2},$$
$$2v + 3w - y = a, \qquad y = \tfrac{1}{2}m + n - a,$$
$$y + u + v + w = V; \qquad u = V + a - m - n.$$

Um eine Controllbestimmung zu erhalten, müßte man den Werth von y direkt durch Absorptionsmittel bestimmen.

Gemenge von Wasserstoffgas, Sauerstoffgas, Sumpfgas und Elaylgas.

§ 1269. Die Analyse wird wie in den vorigen Fällen ausgeführt, die hier stattfindenden Beziehungen sind:

[1] $$\frac{3x}{2}+2v+2w=m,$$
[2] $$v+2w=n,$$
[3] $$\frac{x}{2}+2v+3w-y=a,$$
[4] $$x+y+v+w=V.$$

Diese vier Beziehungen genügen aber nicht, um die vier unbekannten Größen zu bestimmen; denn man sieht leicht ein, daß die eine immer aus den drei andern folgt, wegen einer eigenthümlichen durch die gegebenen Größen der Aufgabe eingeführten Beziehung. Durch Addition von [3] und [4] erhält man nämlich:

$$\frac{3x}{2}+3v+4w=V+a;$$

Aus der chemischen Zusammensetzung der Gase ergiebt sich also die Bedingungsgleichung

$$V+a-n=m, \text{ also } V+a=m+n,$$

wodurch die Gleichung [1] in die drei andern übergeführt wird.

Um die Aufgabe zu lösen, muß man direkt durch das Absorptionsverfahren die Menge y von Sauerstoffgas bestimmen; um die drei übrigen unbekannten Größen zu bestimmen, hat man dann

$$\frac{3x}{2}+2v+2w=m, \text{ also } x=2(m+2n-2a-2y),$$
$$v+2w=n, \qquad v=6a+6y-7n-2m,$$
$$\frac{x}{2}+2v+3w=a+y; \quad w=m+4n-3a-3y.$$

Gemenge von Sauerstoffgas, Kohlenoxydgas, Sumpfgas und Elaylgas.

§ 1270. Die Analyse geschieht wie vorher; man leitet daraus die Beziehungen ab:

$$\frac{z}{2}+2v+2w=m,$$
$$z+v+2w=n,$$
$$\frac{z}{2}+2v+3w-y=a,$$
$$z+y+v+w=V.$$

Diese vier Gleichungen genügen aber nicht, weil sie mit einander zusammenhängen durch die Bedingungsgleichung

$$V+a=m+n.$$

Man muß deshalb direkt die Menge y von Sauerstoff nach der Absorptionsmethode bestimmen.

Man hat dann:

$$w=a+y-m,$$
$$z=\tfrac{2}{3}(2n+m-2a-2y),$$
$$v=\tfrac{1}{3}(4m-n-2a-2y).$$

Gemenge von Sauerstoffgas, Kohlenoxydgas, Sumpfgas und Elaylgas.

§ 1271. In dem analytischen Verfahren tritt auch hier keine Aenderung ein, sondern es ist dasselbe wie in vorigen Fällen; wenn der Gehalt des Gases von Sauerstoffgas $y=b$ nach der Absorptionsmethode bestimmt ist, so wie auch die bei der Verbrennung verbrauchte gesammte Sauerstoffmenge a', so hat man

$$\frac{3x}{2}+\frac{z}{2}+2v+2w=m,$$
$$z+v+2w=n,$$
$$\frac{x}{2}+\frac{z}{2}+2v+3w=a',$$
$$x+z+v+w=V-b.$$

Diese vier Gleichungen genügen nicht zur Bestimmung der vier unbekannten Größen x, z, v und w, weil die darin vorkommenden Constanten unter einander verbunden sind durch das Verhältniß

$$m+n=(V-b)+a',$$

wodurch diese Gleichungen auf drei wirklich verschiedene zurückgeführt werden. Man muß also durch den Versuch eine neue

Beziehung zwischen den unbekannten zu erhalten suchen. Man würde eine erhalten, wenn man genau das specifische Gewicht **D** des Gemenges bestimmte. Bezeichnen wir dann mit d_x, d_y, d_z, d_o, d_w die respective Dichtigkeit der Gase, nämlich des Wasserstoffs, des Kohlenoxydes, des Sumpfgases und des Elaylgases, so haben wir die Beziehung

$$D = xd_x + yd_y + zd_z + vd_v + wd_w.$$

Diese neue Gleichung in Verbindung mit den vier ersten macht die Aufgabe zu einer algebraisch bestimmten.

Man kann auch eine bestimmte Menge des Gasgemenges mit Kupferoxyd verbrennen und das gebildete Wasser wägen, wobei man sich des oben (§ 1214) beschriebenen Apparates bedient. Mag p das Gewicht des erhaltenen Wassers sein, **W** das mit Kupferoxyd verbrannte Gasvolum, t und **H** seine Temperatur und sein Druck, denen es bei der Messung ausgesetzt war, so ist das Gewicht des verbrannten Gases

$$W . 0{,}001293 . D . \frac{1}{1 + 0{,}00367 . t} \cdot \frac{H}{760}.$$

und das Verhältniß des Gewichtes vom gebildeten Wasser zum Gewichte des verbrannten Gases wird sein:

$$\frac{p}{W . 0{,}001293 . D . \frac{1}{1 + 0{,}00367 . t} \cdot \frac{H}{760}}.$$

Andererseits mag **U** das constante Volum bedeuten, worauf man das Gas bei der eudiometrischen Analyse stets gebracht hat. ϑ die ebenfalls constante Temperatur des Wasserbades für das Meßrohr, **V** die Spannkraft des ursprünglichen Gases, so ist dessen Gewicht:

$$U . 0{,}001293 . D . \frac{1}{1 + 0{,}00367 . \vartheta} \cdot \frac{V}{760}.$$

Wenn π das Gewicht des Wassers bedeutet, was dies Gas bei vollständiger Verbrennung geben würde, so wäre das Verhältniß dieses Gewichtes zu dem des Gases:

$$\frac{1}{U.0{,}001293.D.\frac{1}{1+0{,}00367.\vartheta}.\frac{V}{760}};$$

man hat also

$$\frac{p}{W.0{,}001293.D.\frac{1}{1+0{,}00367.t}.\frac{H}{760}}.=\frac{\pi}{U.0{,}001293.D.\frac{1}{1+0{,}00367.\vartheta}.\frac{V}{760}}$$

oder einfach

$$\frac{p}{W.\frac{1}{1+0{,}00367.t}.H}=\frac{\pi}{U.\frac{1}{1+0{,}00367.\vartheta}.V},$$

wonach

$$\pi=p.\frac{W}{U}.\frac{1+0{,}00367.t}{1+0{,}00367.\vartheta}.\frac{V}{H}.$$

Nun wird aber diese Menge von Wasser auch ausgedrückt durch

$$U.0{,}001293.0{,}622.\frac{1}{1+0{,}00367.\vartheta}.\frac{\frac{3x}{2}+v+w}{760}$$

also ist:

$$\frac{3x}{2}+v+w=\frac{\pi.760\,(1+0{,}00367.\vartheta)}{U.0{,}001293.0{,}622}.$$

Diese neue Beziehung läßt sich in die Rechnung einführen.

Gemenge von Sauerstoffgas, Stickgas, Wasserstoffgas, Kohlenoxydgas, Sumpfgas und Elaylgas.

§ 1273. Dies ist der complicirteste Fall, den wir zu betrachten haben. Die eudiometrische Analyse desselben geschieht wie in den vorigen Fällen; man bestimmt direkt die Menge y=b von Sauerstoffgas durch Absorptionsmittel; durch Verbrennung einer bestimmten Menge des Gases mit Kupferoxyd wird das Gewicht des gebildeten Wassers ermittelt; auch kann man die Menge der bei dieser Verbrennung gebildeten Kohlensäure bestimmen, was freilich keine neue Beziehung aber wohl eine Controlle für die Menge n von Kohlensäure darbietet, die sich aus der eudiometrischen Analyse ergiebt.

Die Beziehungen, die man benutzen kann, sind nun folgende:

$$y = b,$$
$$\frac{3x}{2} + \frac{z}{2} + 2v + 2w = m,$$
$$z + v + 2w = n,$$
$$\frac{x}{2} + \frac{z}{2} + 2v + 3w = a',$$
$$x + z + u + v + w = V - b,$$
$$\frac{3x}{2} + v + w = \frac{\pi . 760 (1 + 0{,}00367 . \vartheta)}{U . 0{,}001293 . 0{,}622} = A,$$

und, falls man die Dichtigkeit D des Gasgemenges bestimmt hat, so reiht sich hieran noch die Beziehung

$$yd_x + yd_y + zd_z + ud_u + vd_v + wd_w = D.$$

So ist die Aufgabe *algebraisch* bestimmt. Wenn jede Zahlenbestimmung *mathematisch genau* geschähe, so würden auch die Werthe für die unbekannten Größen, die danach berechnet würden, *genau richtig* ausfallen. Mit welcher Sorgfalt man aber auch diese Arbeiten ausführen mag, jede Bestimmung ist mit einem kleinen Fehler behaftet. Man kann sich jedoch leicht überzeugen, daß eine sehr kleine Aenderung in den Ergebnissen des Versuches, b, m, n, a′, V und A, *häufig* viel bedeutendere Aenderungen in den für die unbekannten Größen entwickelten Werthen zur Folge hat; wenn man über die Zusammensetzung des Gasgemenges *gewisse passend* gewählte Annahmen macht und nun in die Formeln gegebene sehr wenig von einander abweichende Zahlen einsetzt, so ergiebt sich, daß die damit berechnete Zusammensetzung des Gasgemenges oft innerhalb sehr weiter Grenzen schwankt. Diese Bemerkung gilt hauptsächlich für die Beziehung zwischen der Dichtigkeit des Gemenges und seiner Zusammensetzung, weil jene das Resultat aus der Dichtigkeit der einzelnen Gase ist, die meistens keine so sehr bedeutende Verschiedenheit darbietet. Diese Beziehung ist deshalb nur mit größter Vorsicht zu benutzen.

Wir haben im Vorhergehenden angenommen, daß man vor der quantitativen Analyse über die qualitative Zusammensetzung der Gasgemenge sichere Kenntniß habe; viel schwieriger

wird aber jene Analyse, wenn man noch nicht vorher weiß, was für Gase vorhanden sind. Meistens ist es aber nur durch die quantitative Analyse möglich, über die qualitative Zusammensetzung der Gemenge zu entscheiden. In solchen Fällen ist natürlich die größte Sorgfalt und öftere Wiederholung nothwendig, auch muß man sich wohl überzeugen, ob die Ergebnisse des Versuches sich mit den Bedingungsgleichungen, die für jeden besondern Fall angegeben sind, vertragen. Wären die im Versuch erhaltenen Zahlen mathematisch genau, so könnte man sie gleich in die Formel einsetzen, die dem complicirtesten Gemenge zukommen; die Rechnung müßte dann für die nicht im Gemenge vorhandenen Gase den Werth 0 ergeben. Da aber jene analytischen Data nicht frei sind von kleinen Fehlern, so wird man dann gewöhnlich kleine Werthe für Gase erhalten, die gar nicht vorhanden sind. Man hat dann der Bedeutung dieser niedrigen Werthe sorgfältig nachzuforschen und vorzüglich die Bedingungsgleichungen in Anwendung zu bringen, welche oft zwischen den aus dem Versuche erhaltenen Zahlen bestehn, um zu prüfen, ob jene Gleichungen nicht richtig passen würden, wenn man in den Zahlen, welche der Versuch ergab, solche Aenderungen anbringt, die innerhalb der Grenzen von Analysenfehlern liegen. Man darf in diesen Fällen auch kein Mittel der Absorptions-Analysen unbenutzt lassen (§ 1244), wobei man jedesmal die Fehler zu bedenken hat, die sich dabei durch das Lösungsvermögen der Absorptionsflüssigkeit für die rückständigen Gase in Betreff dieses Rückstandes einschleichen können. Wenn man große Gasmengen zu seiner Disposition hat, so kann man durch die Behandlung mit passend gewählten chemischen Agentien manche Aufklärung über die Natur der einzelnen Gase in einem Gemenge erhalten.

Die wesentlichen unmittelbaren Pflanzenbestandtheile.

§ 1274. Nachdem wir nun die Elementarzusammensetzung der organischen Verbindungen betrachtet haben, gelangen wir jetzt zu denjenigen Stoffen, die nicht mittelbar, wie jene Elemente, sondern unmittelbar die Substanz der organischen Wesen bilden und deshalb nähere Bestandtheile derselben genannt werden. Wir wenden uns zunächst zu den wesentlichen und sehr allgemein verbreiteten nähern Pflanzenstoffen.

Wenn man verschiedene Pflanzentheile unter dem Mikroskop untersucht, so zeigt sich stets, daß sie aus einem Zellgewebe bestehen, dessen Form je nach dem Pflanzentheile höchst verschieden sein kann. Die Zellen zeigen sich mit sehr verschiedenen Substanzen gefüllt: bald sind die Zellenwände wie im Holze mit einer harten spröden Substanz bekleidet, nämlich mit der sogenannten Holzsubstanz oder Lignose (incrustirende Substanz, Lignin), die oft den inneren Raum der Zellen fast vollständig ausfüllt; bald enthalten sie, wie in den Saamen der Cerealien, in den Knollen der Kartoffeln und anderen Pflanzen, eine Menge kleiner gerundeter Körnchen von Stärke; bald finden wir darin, wie in den jungen Organen, nur eine mehr oder weniger klebrige Flüssigkeit, nämlich eine Auflösung von unorganischen Salzen und verschiedenen Pflanzenstoffen in Wasser; die wichtigsten von diesen letzteren sind: Gummi oder Pflanzenschleim, und gewisse stickstoffhaltige Stoffe, die man unter dem gemeinschaftlichen Namen: Proteinstoffe oder eiweißartige Substanzen zusammenfaßt. Oft finden wir außer den genannten Stoffen noch feste oder ölige Fette in den Zellen, bisweilen in sehr großer Menge, wie in den ölreichen Saamen.

Cellulose oder Zellgewebsstoff, $C^{12}H^{10}O^{10}$.

§ 1275. Am deutlichsten zeigt sich das Zellgewebe in jungen Pflanzenorganen. Die Zelle bildet sich inmitten der Flüssigkeit,

die in der Pflanze circulirt, sie entwickelt sich allmählig weiter, indem sie sich an die früher gebildeten Zellen anlegt. Ihre ursprüngliche Form erleidet dann in Folge dieses Anklebens verschiedene Aenderungen. Bisweilen erscheinen sie noch vollkommen regelmäßig und gerundet, wie im Hollundermark (Fig. 628) oder auch in der Kartoffel; sie bilden dann, was man unter Zellgewebe im engeren Sinne versteht. Oft bilden die Zellen aber längliche Schläuche, die an ihren verengten Enden mit einander in Verbindung stehen, Gefäße, wie man es in dem Längsschnitte

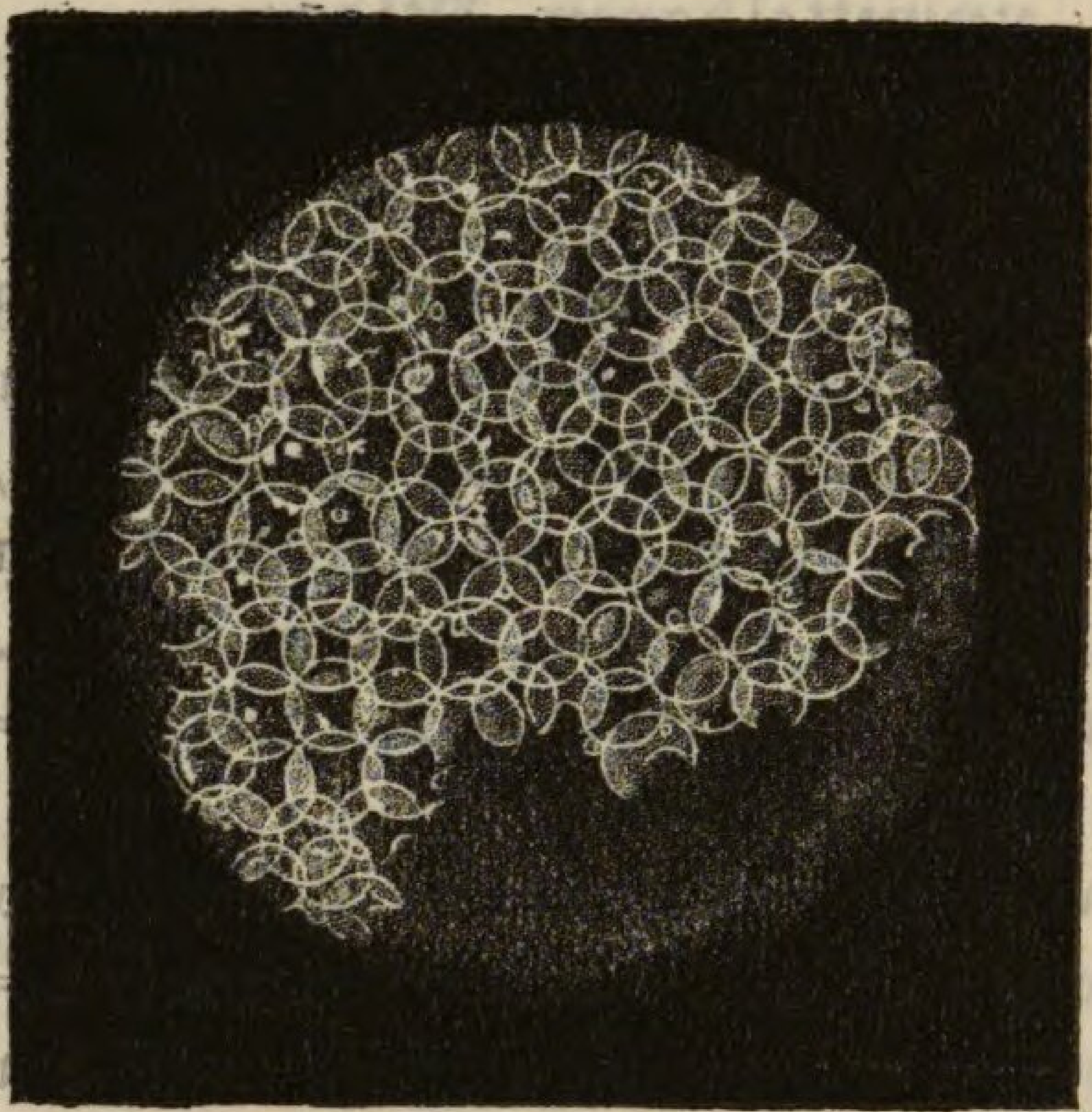


Fig. 628.

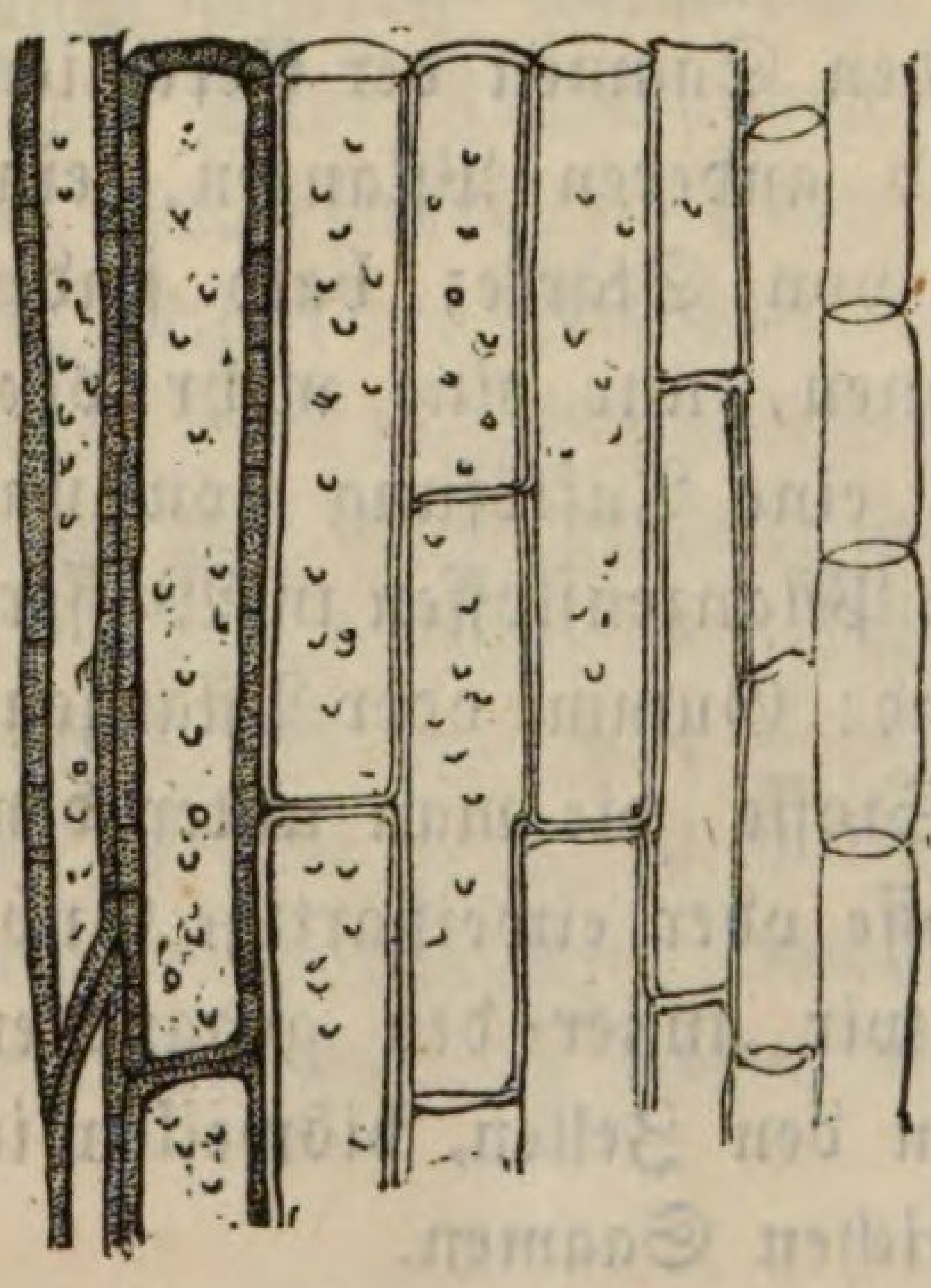


Fig. 629.

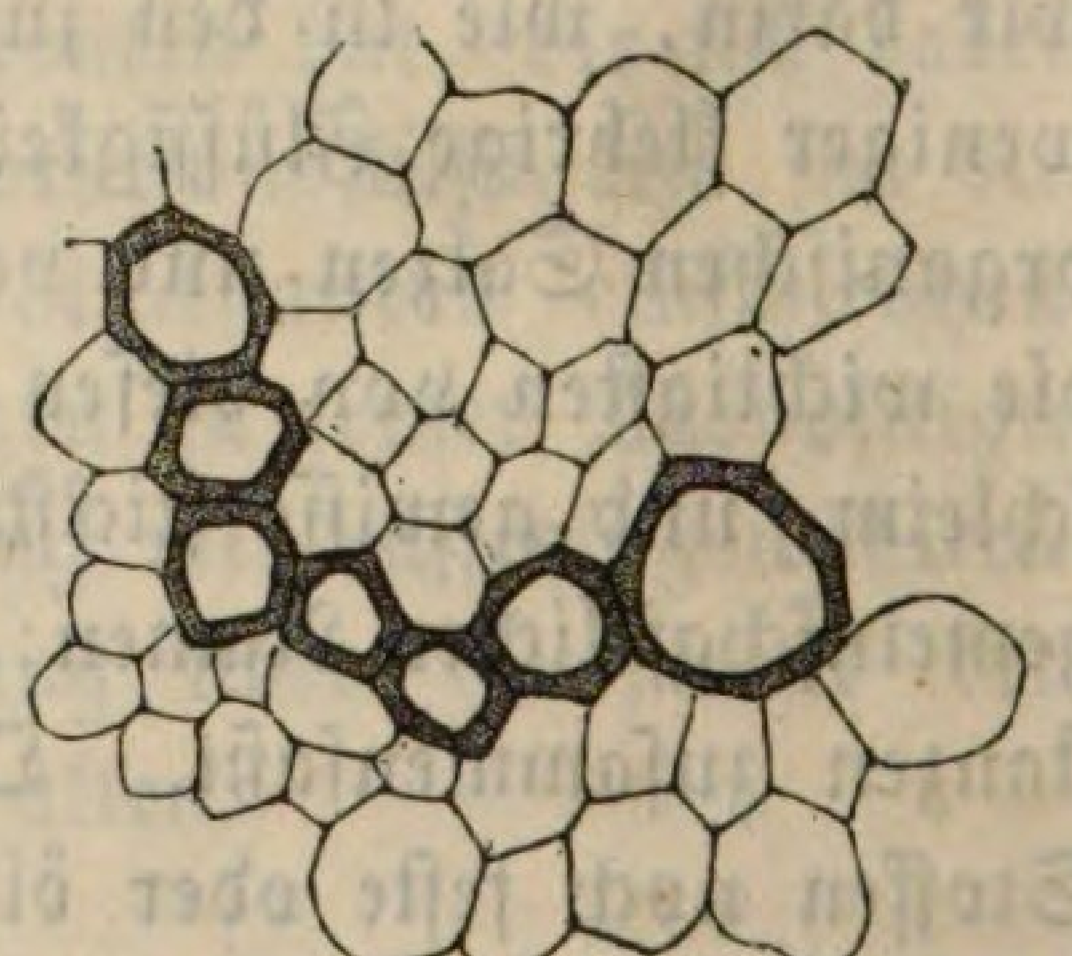


Fig. 630.

eines Spargels (Fig. 629) sieht, der in Fig. 630 im Querschnitte dargestellt ist; so wie auch in den Figg. 631 und 632, wovon Fig. 631 eine Hanf- oder Flachs-Faser und Fig. 632

eine Baumwollenfaser darstellt; das Gewebe erhält in diesem Falle den Namen: Gefäßbündel. In dem Maaße wie an der lebenden Pflanze die Vegetationstheile altern, erfüllen sich die Gefäße mit incrustirender Holzsubstanz; der Ueberzug ihrer Innenwände nimmt allmählig so sehr an Dicke zu, daß für den



Fig. 631.

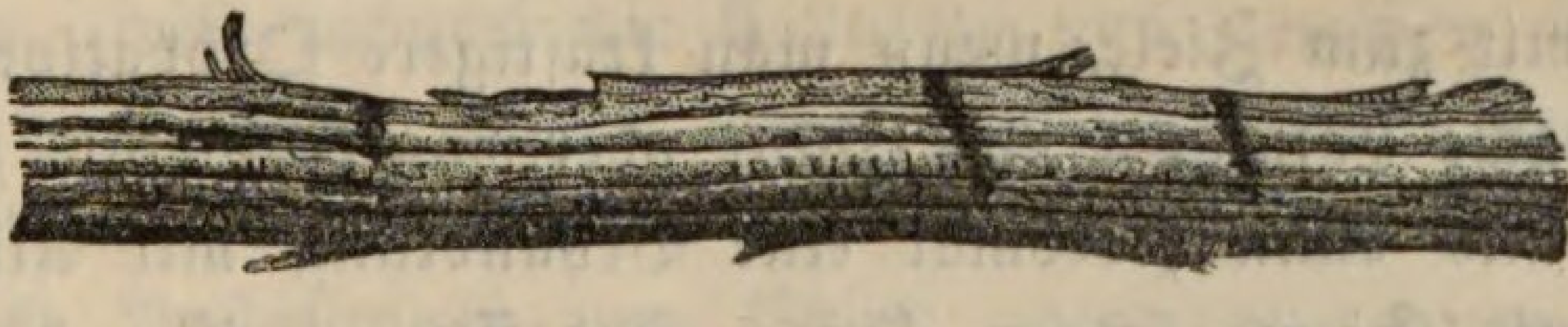


Fig. 632.

Durchgang des Saftes nur noch sehr enge Kanäle übrig bleiben. Dies Ganze zusammen bildet das Holz.

Unter allen unmittelbaren Pflanzenbestandtheilen ist die Cellulose oder die Substanz, woraus die Zellwände gebildet sind, durch ihre große Beständigkeit unter der Einwirkung chemischer Agentien ausgezeichnet; diese Beständigkeit macht es möglich, daß man sie hinlänglich rein abscheiden kann, um ihr chemisches Verhalten und ihre Elementarzusammensetzung kennen zu lernen. Man hat so erkannt, daß nach diesen beiden Beziehungen ein und derselbe Stoff, den man Cellulose genannt hat, nicht nur in einer Pflanze das Gewebe aller verschiedenen Theile bildet, sondern in allen Pflanzen der nämliche ist.

Die Cellulose bietet sich uns fast rein in der Baumwolle dar, auch in Hanf und Flachs, nämlich in der aus diesen Pflanzen gewonnenen und zubereiteten Faser. Noch reiner bietet sich uns die Cellulose im Papier und in altem Leinen dar, die beide aus den zuvor genannten Fasern bestehen, und

zwar sind diese Fasern durch die Behandlung bei der Zubereitung und beim Gebrauch von den der Cellulose anhängenden leichter veränderlichen fremden Stoffen vollständig befreit.

Man erhält die Cellulose aus den verschiedenen Pflanzentheilen, indem man sie nach einander mehreren chemischen Behandlungen unterwirft, wodurch die leichter veränderlichen incrustirenden Stoffe zersetzt werden; je größer die Menge der letzteren ist, um so langwieriger und schwieriger wird die Reindarstellung. Man digerirt den möglichst fein zertheilten Stoff mit verdünnter Kali oder Natronlauge, wäscht gut aus, digerirt darauf mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und wäscht wieder aus mit Wasser. Durch mehrmalige Wiederholung dieser abwechselnden Behandlung mit Alkali und Säure kann man die incrustirende Substanz vollständig abscheiden. Rascher kommt man hiemit zum Ziele, wenn man kräftigere Oxydationsmittel, wie schwache Lösungen von Chlor oder von Chlorkalk zu Hülfe nimmt, und dann jedesmal eine Behandlung mit Alkali und darauf mit Säure folgen läßt. Indessen greifen diese verschiedenen Stoffe die Cellulose selbst etwas an, aber freilich viel schwächer als die incrustirende Substanz, und wenn man nur mit gehöriger Sorgfalt und mit gehörig verdünnten Lösungen arbeitet, so entgeht der größte Theil der Cellulose der Zerstörung. Schließlich behandelt man sie noch einmal mit Alkohol und dann mit Aether, um etwas Fett auszuziehen.

Die reine Cellulose ist weiß und durchsichtig, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Die verdünnten Säuren wirken sehr wenig auf die Cellulose, selbst im Sieden; dasselbe gilt für hinlänglich verdünnte Auflösungen der Alkalien.

Die Kraft, mit der die Cellulose der Einwirkung dieser verschiedenen Körper widersteht, ändert sich sehr mit ihrer Cohäsion; die neu gebildete Cellulose ist viel leichter zersetzlich, als die von älterer Entstehung. Concentrirte Schwefelsäure und Phosphorsäure greifen die Cellulose an und bilden merkwürdige Produkte; zuerst entsteht hiebei eine auflösliche Substanz Dextrin, darauf eine Art von Zucker, die Glykose,

welche mit dem Traubenzucker identisch ist. Rauchende Salpetersäure verbindet sich in der Kälte mit der Cellulose und verwandelt sie in eine in Wasser unlösliche, außerordentlich brennbare und heftig explodirende Substanz, worauf wir bald näher zurückkommen werden. Beim Sieden wird die Cellulose von der Salpetersäure aufgelöst und Oxalsäure gebildet. Essigsäure ist selbst im concentrirten Zustande ohne Wirkung auf die Cellulose.

Die dichte Cellulose wird von einer wäßrigen Jodlösung, in dem dichten Zustande, worin sie im unversehrten Gewebe der Pflanzen enthalten ist, nicht gefärbt; wenn sie aber durch Schwefelsäure eine beginnende Auflockerung erlitten hat, so wird sie davon schön blau gefärbt. Diese Reaktion findet oft Anwendung bei der Untersuchung von Pflanzentheilen unter dem Mikroskop, weil dadurch die Cellulose von gewissen stickstoffhaltigen Substanzen, denen dies Verhalten nicht zukommt, unterschieden werden kann.

Durch Auflösungen von Chlor oder von einem unterchlorigsauren Salze läßt sich die Cellulose mit der Zeit vollständig zu Wasser und Kohlensäure verbrennen. In der concentrirten und warmen Lösung eines unterchlorigsauren Salzes erfolgt diese Verbrennung rasch.

Die Elementar-Zusammensetzung der Cellulose ist folgende:

Kohlenstoff	44,44
Wasserstoff	6,18
Sauerstoff	49,38
	100,00

Man giebt ihr gewöhnlich die Formel $C^{12}H^{10}O^{10}$; da wir aber bis jetzt kein Mittel kennen, um ihr Aequivalentgewicht zu bestimmen, so bleibt es noch unentschieden, ob diese Formel oder irgend ein Vielfaches derselben als die richtige Formel zu betrachten ist. Es verdient hier jedenfalls wohl bemerkt zu werden, daß Wasserstoff und Sauerstoff sich gerade hier in dem Verhältnisse finden, wie sie im Wasser vorhanden sind.

Lignose oder incrustirende Substanz.

§ 1276. Wie wir gesehen haben lagert sich im Innern der Zellen auf deren Wänden aus dem Safte eine incrustirende Substanz ab. Diese Bildungsweise der Holzsubstanz ist aus der Fig. 633 deutlich zu erkennen, die einen Querschnitt aus Eichenholz durchs Mikroskop gesehen darstellt. Die schwarzen Stellen bedeuten die noch frei gebliebenen Kanäle der Zellen; einige von diesen, wie a, zeigen größere Weite und dienen hauptsächlich für die Saftbewegung. Das Holz entwickelt sich in jährigen concentrischen Schichten, die man bei unsern einheimischen Bäumen leicht zählen kann, die inneren Schichten sind älter als die äußeren; ihre Zellwände sind deshalb auch viel stärker incrustirt als die der jüngeren Schichten. Die Centralschichten und inneren Schichten bilden deshalb härteres Holz, Kernholz, als die äußeren Schichten, der Splint; da sie weniger Saft und Eiweißstoffe enthalten, sind sie auch weniger leicht veränderlich.

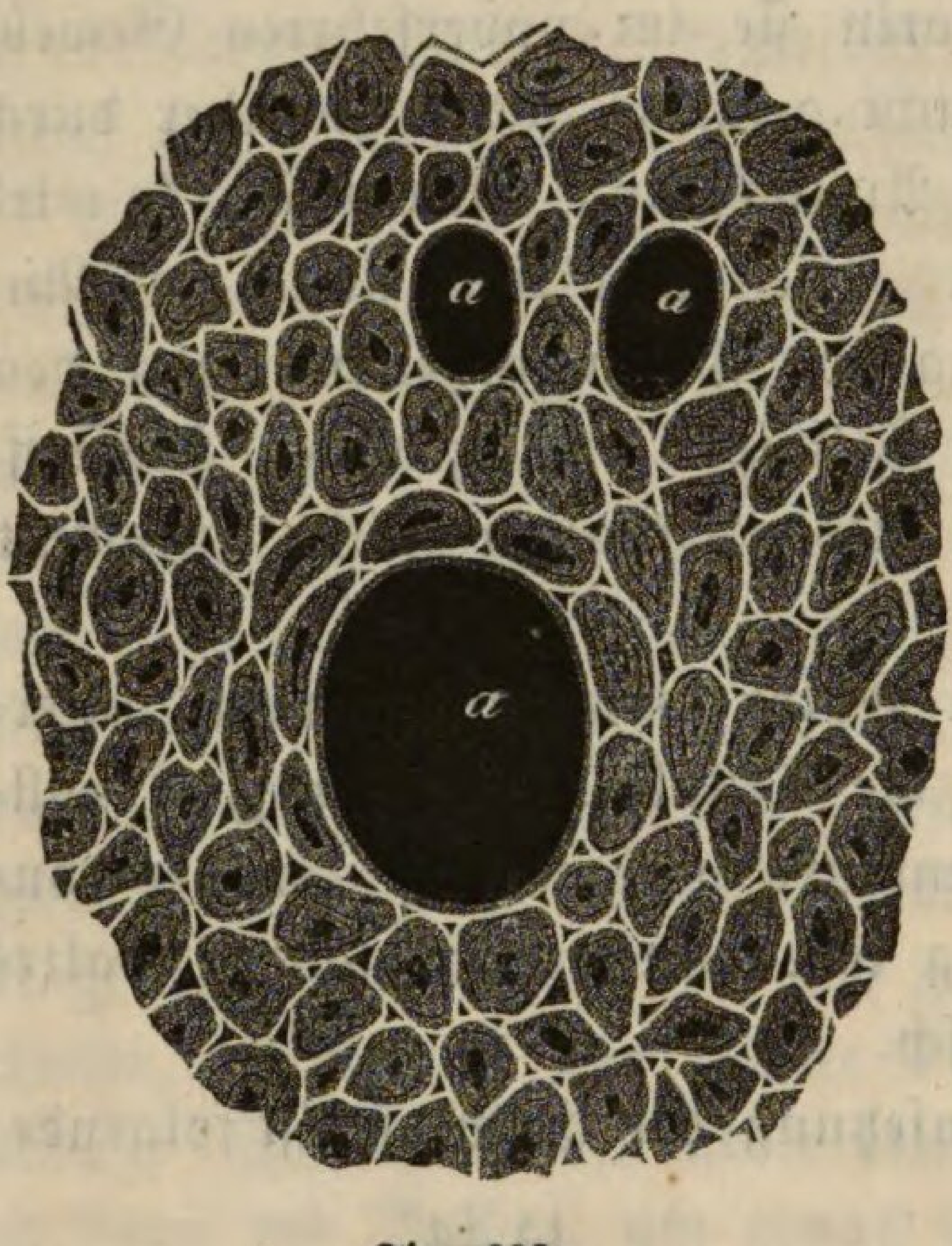


Fig. 633.

Bisweilen setzt sich die Lignose fast rein auf die Zellwände ab; meistens aber gleichzeitig mit gefärbten harzigen Stoffen, wodurch das Holz Farbe und größere Brennbarkeit enthält; auch mit stickstoffhaltigen Stoffen überzieht sich bisweilen die Lignose.

Man kennt kein Mittel die Lignose im reinen Zustande zu isoliren, deshalb hat man die Frage, ob bei allen Pflanzen ein und derselbe Stoff von der nämlichen Zusammensetzung die Holzschichten der Zellwände bildet, bisher nicht mit Sicherheit ent-

scheiden können. Allerdings zeigt die Holzsubstanz verschiedener Pflanzentheile nicht immer ganz gleiches chemisches Verhalten; es wäre aber möglich, daß dieses nur in der verschiedenen Dichtigkeit der Substanz begründet wäre. Wenn Sägespähne nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether erschöpft werden, so bildet der Rückstand ein Gemenge von Cellulose, Lignose, etwas stickstoffhaltiger Substanz und mehreren unlöslichen unorganischen Salzen. Wenn man sie der Analyse unterwirft, so findet man mehr Kohlenstoff und Wasserstoff als in der reinen Cellulose; also muß die Lignose mehr Kohlenstoff als die Cellulose enthalten; auch findet sich in ihr mehr Wasserstoff, als mit dem darin enthaltenen Sauerstoff Wasser bilden könnte. Die folgenden Tabellen geben die Elementar-Zusammensetzung verschiedener Holzarten, die zuvor im luftleeren Raume bei 140° getrocknet sind:

Stammholz.

	Buche.	Eiche.	Birke.	Zitterpappel.	Weide.
Kohlenstoff . . .	49,46	49,58	50,29	49,26	49,93
Wasserstoff . . .	5,96	5,78	6,23	6,18	6,07
Sauerstoff . . .	42,36	41,38	41,02	41,74	39,38
Stickstoff	1,22	1,23	1,43	0,96	0,95
Asche	1,00	2,03	1,03	1,86	3,67
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Zweigholz.

	Buche.	Eiche.	Birke.	Zitterpappel.	Weide.
Kohlenstoff . . .	50,37	50,08	51,29	49,59	51,39
Wasserstoff . . .	6,21	6,14	6,17	6,20	6,18
Sauerstoff . . .	41,14	41,38	40,41	40,23	36,45
Stickstoff	0,78	0,95	0,87	1,00	1,41
Asche	1,50	1,45	1,26	2,98	4,57
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

§ 1277. Wenn das Holz der gleichzeitigen Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit ausgesetzt ist, so zersetzt es sich mit

der Zeit; es wird dabei durch die Proteinsubstanzen eine Art von Gährung hervorgebracht, in deren Folge das Holz in Kohlensäure, die als Gas entweicht und in eine braunschwarze Masse, Humus, verwandelt. Diese Umwandlung erfolgt um so schneller, je jünger das Holz ist, weil im jüngeren Holze die Kanäle noch nicht durch die Holzschicht verengt sind und deshalb verhältnißmäßig mehr Saft und damit folglich auch mehr Proteinsubstanz enthalten, wodurch die Verwandlung des Holzes hauptsächlich verursacht wird. Diese Substanz giebt bei ihrer Zersetzung wirkliche Fermente, auch dient sie verschiedenen Insekten zur Nahrung, die sich im Holze einnisten und dasselbe endlich ganz auflockern. Wenn hier der Grund vom Verderben des Holzes liegt, so sieht man leicht ein, daß man dem vorbeugen könnte durch solche Mittel, die einerseits die Veränderung der Proteinsubstanz verhinderten, andererseits sie aber auch ungeeignet zur Nahrung für jene Insekten machten. Alle giftigen Substanzen, welche die Fäulniß der thierischen Substanzen hemmen, bringen diese Wirkung hervor; aber die Schwierigkeit ihrer Benutzung liegt in der Aufgabe, wie man die anzuwendende Substanz in die Gefäße und Zellen des Holzes hineinbringen will. Man hat sich seit einigen Jahren vielfach mit dieser Frage beschäftigt und hat verschiedene Verfahrungsarten erfunden, um das Holz vortheilhaft auch im Großen durch antiseptische Mittel gegen Verderben zu schützen.

Man kann eine Lösung des antiseptischen Stoffes bis in die kleinsten Gefäße des Holzes treiben, wenn man das eine Stammende 2—4 Meter lang in ein Bad der betreffenden Lösung taucht und an das andere Stammende ein gußeisernes Gefäß befestigt, worin man einen fast luftleeren Raum dadurch hervorbringt, daß man darin etwas Werg in Alkohol getränkt verbrennt. Bei 2 bis 3maliger Wiederholung dieses Verfahrens kann man die Lösung durch den Atmosphärendruck durch den ganzen Baumstamm hindurchtreiben.

Man kann auch die natürliche Aufsaugung des lebenden Stammes benutzen, um die antiseptische Lösung in die Gefäße einbringen zu lassen, sowohl bei noch stehenden, als auch bei

frisch gefällten Stämmen. Wenn der Stamm noch steht, so braucht man nur an der Basis des Stammes zwei halbkreisförmige Einschnitte zu machen, zwischen denen ein paar Centimeter Zwischenraum unversehrt bleibt; man umgiebt den Einschnitt mit wasserdichtem Zeug, so daß sich ein kleiner Behälter bildet, in welchen aus einer Tonne die Lösung fließt, die aufgesogen werden soll. Diese wird nun von den weiten Gefäßen des Splint rasch aufgenommen; dagegen wird von den stark incrustirten centralen Gefäßen kaum etwas aufgenommen. Wenn die Flüssigkeit gefärbt war, so geben sich die getränkten Theile durch verschiedene Farbenschattirungen und Aderungen zu erkennen, was der Oberfläche nach dem Poliren oft ein sehr schönes Ansehen giebt.

Endlich wendet man noch mit Erfolg ein Verdrängungsverfahren an; man legt einen frischgefällten Stamm horizontal, am dickeren Ende umgiebt man den Stamm mit einem wasserdichten Schlauche, der über einen ringförmigen Wulst von Lehm festgebunden wird und mit einem Zuleitungsrohr versehen ist, so daß man aus einer naheliegenden Tonne die bestimmte Flüssigkeit zuleiten kann. Diese Flüssigkeit wird aufgesogen und verdrängt den Saft im Baume. Weiche Hölzer, wie Fichten und Tannen, werden auf diese Weise rasch und gleichförmig von der Lösung durchdrungen; aber mit den harten Hölzern ist es anders, ihr Splint nimmt den Saft zwar rasch auf, das Kernholz wird aber nur schwer und unregelmäßig durchdrungen. Man hat dies Verfahren, um für den Eisenbahnbau brauchbares und haltbares Holz zu erhalten, auf folgende Weise vervollkommnet: man nimmt ein Stück Holz, was die Länge von zwei solchen Querhölzern besitzt, wie sie zum Bau nöthig sind; in der Mitte schneidet man sie mit der Säge ein, bis auf etwa 3 bis 4 Centimeter vom entgegengesetzten Ende; man öffnet die Spalte mit einem Keil, die beiden vertikalen Spaltränder werden mit einem getheerten Seile belegt; wird nun der Keil weggenommen, so schließen beide Seiten luftdicht aufeinander. Mittelst eines Rohrs leitet man beständig Flüssigkeit nach, so daß der

Behälter beständig mit Flüssigkeit gefüllt ist. Nach und nach werden die Fasern vollständig von der Lösung durchdrungen.

Sehr viele Körper können als antiseptische Mittel angewandt werden; vor allen andern zeichnet sich aber das holzessigsaure Eisenoxydul aus, sowohl durch seine Wirksamkeit, als durch seine Billigkeit. Man stellt es dar mit der unreinen Essigsäure, die durch trockne Destillation des Holzes gewonnen wird; so erhält die Lösung außer essigsaurem Eisenoxydul, noch Kreosot und Theer, die beide zur Conservation des Holzes beitragen.

Man begnügt sich oft einfach damit, die Holzstücke mit Theer anzustreichen oder mit einer Masse, die aus 1 Th. Schellack und 2 Th. Steinkohlentheer zusammengeschmolzen wird.

Die stickstoffhaltigen eiweißartigen Pflanzenstoffe oder die vegetabilischen Proteinstoffe.

§ 1278. Die neutralen stickstoffhaltigen Stoffe, die man oft unter dem Namen der eiweißartigen Körper oder der Proteinstoffe zusammenbegreift, spielen in der Pflanzenphysiologie eine wichtige Rolle; sie sind aber bisher nur unvollständig untersucht; deshalb mag darüber hier nur das Wichtigste und Sicherste, was wir davon wissen, gesagt werden.

Alle diese Stoffe sind fest; die einen löslich in Wasser, wie das Pflanzenalbumin und das Legumin; die andern sind unlöslich in Wasser, wie das Pflanzenfibrin und der Pflanzenleim. Beim Erhitzen zersetzen sie sich und verbreiten dabei einen Geruch nach verbrannten Federn oder Haaren; dabei entweichen Gase oder empyreumatische Stoffe und es bleibt eine schwarze glänzende Kohle, in der Gestalt der geschmolzenen und aufgeblähten Masse zurück. Die vollständig getrockneten Proteinsubstanzen lassen sich beliebig lange aufbewahren; im feuchten Zustande halten sie sich ebenfalls sehr lange, wenn sie vor Luftzutritt geschützt sind; der gleichzeitigen Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit ausgesetzt, zersetzen sie sich rasch, gehen in Fäulniß über und es entwickelt sich daraus eine Menge mikroskopischer Thiere.

Alle diese Proteinsubstanzen lösen sich in Kali- und Natron-Lösungen; aus diesen Lösungen werden sie durch Säuren in grauen Flocken gefällt, die beim Trocknen zu einer harten und spröden Masse zusammenkleben. Bei der Fällung entwickelt sich ein deutlicher Geruch nach Schwefelwasserstoff, und die Flüssigkeit enthält eine gewisse Menge Phosphorsäure. Da diese Körper sich in vieler Beziehung so sehr ähnlich sind, so hat Mulder die Hypothese aufgestellt, daß in allen diesen Stoffen ein gemeinschaftlicher Stoff, das Protein enthalten sei, woraus durch Verbindung mit Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Phosphor, die verschiedenen Proteinstoffe des Thier- und Pflanzenreichs entständen. In welcher Art von Verbindung Schwefel und Phosphor in diesen Stoffen enthalten sind, ist noch nicht entschieden; nach Mulder ist der Schwefel in den natürlichen Proteinsubstanzen als Sulfamid, NH^2S, und der Phosphor als Phosphamid, NH^2P, enthalten. Der Gehalt an Schwefel und Phosphor in diesen Stoffen ist übrigens nur sehr gering.

Ohne damit sagen zu wollen, daß eine und dieselbe Substanz, nämlich das Protein, allen diesen nah verwandten Stoffen des Thier- und Pflanzenreichs zu Grunde liegt, behalten wir doch für sie alle den Collectivnamen; Proteinstoffe (von πρωτεύον, ich nehme die erste Stelle ein), den sie bei ihrer hohen Wichtigkeit für das Thier und Pflanzenleben wohl verdienen.

Man erhält jenes Protein Mulders, wenn man Albumin in Kali lößt und an der Luft stehen läßt, bis alles entstandene Schwefelkalium in unterschwefligsaures Kali übergegangen ist; aus der filtrirten Lösung wird durch Essigsäure das Protein gefällt; (wollte man durch Mineralsäuren das Protein abscheiden, so würde dasselbe in Verbindung mit der angewandten Säure niederfallen.)

Dies Protein ist nach dem Auswaschen ohne Geruch und Geschmack; unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen; durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird es endlich aufgelöst, aber nicht ohne in seinem Verhalten und in seiner Zusammensetzung eine wesentliche Veränderung erlitten

zu haben. Die Zusammensetzung des Proteins entspricht nach Mulder der Formel: $C^{36}H^{25}N^{4}O^{10}$.

Das Protein verbindet sich mit Säuren zu Verbindungen, die in Wasser löslich sind; durch überschüssige Säure werden sie aber aus ihren Lösungen gefällt. Durch Alkalien wird das Protein aus solchen Lösungen abgeschieden, bei Ueberschuß von Alkali aber wieder aufgelöst. Wenn Protein oder überhaupt Proteinstoffe mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure bei Luftzutritt mäßig erhitzt werden, so färbt sich die Säure tief blau oder violett. Verdünnte Schwefelsäure zerstört das Protein beim Sieden; dabei entsteht nebst mehreren anderen Zersetzungsprodukten eine weiße krystallisirbare Substanz, das Leucin, $C^{12}H^{13}NO^{4}$.

Die Salpetersäure wirkt sehr kräftig zersetzend auf die Proteinstoffe und erzeugt daraus eine gelbe pulverförmige, saure Verbindung von Salpetersäure mit Xanthoproteinsäure; durch kochendes Wasser wird die letztere als ein geschmackloses orangegelbes Pulver abgeschieden und die Salpetersäure ausgezogen. Die Xanthoproteinsäure verbindet sich mit Basen, so wie mit Säuren zu bald heller, bald dunkler gelben Verbinbindungen. Ihre Salze mit Kali, Natron und Ammoniak sind in Wasser löslich; die übrigen werden durch doppelte Zersetzung als unlösliche Niederschläge erhalten.

Dieses Verhalten der Salpetersäure gegen Proteinsubstanzen wird oft benutzt, um bei der anatomischen Untersuchung von Pflanzentheilen unter dem Mikroskope Proteinsubstanzen zu erkennen, da nur diese Stoffe durch Salpetersäure intensiv gelb gefärbt werden. Noch empfindlicher ist die rothe Färbung, welche die Proteinlösung in Berührung mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, die salpetrige Säure enthält, annehmen. Man erhält diese gemengte Probelösung durch Auflösen von Quecksilber in seinem gleichen Gewichte Salpetersäure, die mit 4½ Aeq. Wasser verbunden ist, nach erfolgter Lösung verdünnt man die Flüssigkeit mit ihrem doppelten Volum Wasser. Diese Lösung reagirt zwar schon in der Kälte auf

Proteinstoffe, aber viel rascher tritt die Reaktion ein, wenn man bis 100° erhitzt.

Wird Chlor auf das in Wasser aufgeschwemmte Protein geleitet, so bildet sich eine weißliche, flockige Substanz, die von Mulder als chlorigsaures Protein betrachtet wird, weil ihre Zusammensetzung der Formel $C^{36}H^{25}N^{4}O^{10}.ClO^{3}$ entspricht. Wird diese Substanz mit einer alkalischen Lösung behandelt, so verliert sie ihren Chlorgehalt, Ammoniak wird entwickelt und es ist in der Lösung eine auch in Wasser lösliche Substanz enthalten, die Mulder Protein-Tritoxyd genannt hat, für deren Zusammensetzung er die Formel $C^{36}H^{25}N^{4}O^{13}.HO$ giebt. Das Chlor wirkt auf alle Proteinstoffe in ähnlicher Weise. Auch bei langem mehrtägigem Kochen von Eiweiß mit Wasser erhält man dies in Wasser lösliche Protein-Tritoxyd.

Mit den alkalischen Erden giebt das Protein zähe pechähnliche Massen, die beim Trocknen zu steinharten Massen erhärten. Darauf beruht die Anwendung einer frischen Mischung von Eiweiß mit gelöschtem Kalk zum Kitten (§ 661).

Albumin.

§ 1279. Das Albumin ist ein im Pflanzenreiche sehr weit verbreiteter Stoff; es findet sich in den Pflanzen theils im geronnenen Zustande, abgelagert im Gewebe, theils im gelösten Zustande, im Safte, der in den Gefäßen circulirt. Höchst ähnlich diesem vegetabilischen Albumin oder Pflanzeneiweiß verhält sich das thierische Albumin oder Eiweiß, was nicht nur im Weißen der Eier, sondern im Blutwasser den wichtigsten festen Bestandtheil bildet. Ob, wie man dies aufgestellt hat, das vegetabilische und das thierische wirklich identische Stoffe sind, ist bis jetzt noch nicht fest bewiesen; aber ebenso wenig stellen sich im Verhalten beider Stoffe recht wesentliche Unterscheidungsmerkmale heraus. Die Verschiedenheiten in der Zusammensetzung, die die Elementaranalyse ergeben hat, sind auch nicht sehr groß. Einige Chemiker haben deshalb geradezu angenommen, daß das Albumin nicht im Thierreiche gebildet, sondern von den Thieren direkt aus den Pflanzen aufgenommen würde.

Das Albumin kommt in zwei bestimmt verschiedenen Zuständen vor: als lösliches Albumin und als unlösliches oder geronnenes (coagulirtes) Albumin. Es zeigt in beiden Zuständen dieselbe Zusammensetzung. Im flüssigen und im gekochten Eiweiß bietet sich uns ein deutliches Beispiel von den beiden verschiedenen Zuständen. Das gelöste Eiweiß im Ei fängt bei 60° an zu gerinnen. Das im Blutwasser (Serum) gelöste Eiweiß gerinnt erst bei 70°. Im Allgemeinen scheint das Gerinnen um so schwieriger zu erfolgen, je verdünnter die Lösung ist. Das einmal geronnene Eiweiß löst sich in Wasser nicht mehr auf; es quillt nur darin auf; wenn man aber eine natürliche Eiweißlösung bei niedriger Temperatur zur Trockne verdunstet, so löst sich der Rückstand in kaltem Wasser zu einer schleimigen fadenziehenden Flüssigkeit. Die natürliche Albuminlösungen reagiren im Allgemeinen schwach alkalisch, in Folge eines geringen Gehaltes an Natron; sie lenken die Polarisationsebene des Lichtes nach links ab; Hühnereiweiß, Blutserum und alle eiweißhaltigen Flüssigkeiten zeigen dies Verhalten allgemein.*)

---

*) Sehr viele aus dem Pflanzenreiche stammende Substanzen zeigen eine an ihre Moleculargruppirung geknüpfte physikalische Eigenthümlichkeit, die eine besondere Wirkung der organischen Bildung zu sein scheint, da bisher kein unorganischer Körper bekannt geworden ist, der dasselbe darböte. Es ist dies nämlich das den Molekülen jener Substanzen eigenthümliche Vermögen, auf das polarisirte Licht einen in vielfacher Beziehung ähnlichen Einfluß zu üben, wie wenn es durch krystallisirte aber nicht symmetrische Körper hindurchgeht. Man hat wegen dieser Wirkung jenen Stoffen ein besonderes Drehungsvermögen oder eine rotatorische Kraft zuerkannt. Ich werde in dieser Anmerkung die Erscheinung und die Art der Messung der hauptsächlichen Eigenthümlichkeiten etwas näher beschreiben; die so gegebene Vorstellung des Gegenstandes wird genügen, um darauf gestützt im weiteren Verlaufe von diesem eigenthümlichen Charakter bei einzelnen Stoffen verständlich sprechen zu können. Später wird noch im Detail eine praktische Anwendung der Messung des Drehungsvermögens in einer Lösung zur Bestimmung des Gehaltes derselben an der drehenden Substanz beschrieben werden. Wenn aber diese

Durch sehr viele Stoffe wird das Eiweiß schon in der Kälte zum Gerinnen gebracht; wenn die Eiweißlösungen nicht gar

---

Erklärung auch denen verständlich sein soll, die sich nicht näher mit dem Studium der Optik beschäftigt haben, so müssen wir von den hauptsächlichsten Gesetzen dieser Wissenschaft ausgehn, worauf sich die Theorie dieser Erscheinungen stützt.

Wenn ein einfacher Lichtstrahl, direkt von der leuchtenden Quelle unter dem Winkel i auf die Oberfläche eines durchsichtigen Mittels fällt, so wird eine mehr oder weniger große Menge dieses Lichtes reflectirt, und wenn das Mittel vollkommen durchsichtig und seine Oberfläche vollkommen glatt ist, so geht der nicht reflectirte Theil des Lichtstrahls durch das Mittel hindurch. Unter der Einfallsebene des Strahls versteht man die Ebene, welche den einfallenden Strahl und die Normale auf die reflectirende Ebene im Einfallspunkte in sich enthält. Die neue Richtung des reflectirten Strahls liegt in der Einfallsebene und macht mit der Normalen einen Winkel i, welcher dem Winkel gleich ist, den der einfallende Strahl mit derselben Normalen macht. Die Gesetze denen der durchgelassene Strahl folgt, falls das Mittel nach allen Richtungen gleichartig ist, sind folgende: der durchfallende Strahl bleibt einfach; er bleibt in der Einfallsebene und macht mit der Normalen einen solchen Winkel r, daß zwischen dem Einfallswinkel i und dem Brechungswinkel r immer das Verhältniß $\frac{\sin i}{\sin r} = m$ besteht, worin m eine constante Größe für ein und dasselbe Mittel bedeutet, die man den Brechungsexponenten des Mittels oder dessen Refractionsindex nennt.

Dieselben Gesetze gelten, falls der Lichtstrahl nicht von der Lichtquelle durch den leeren Raum auf die Oberfläche des Mittels fällt, sondern zuerst ein gleichartiges Mittel durchläuft und dann auf die Oberfläche des zweiten Mittels gelangt; die constante Größe m bezeichnet dann den relativen Brechungsexponenten der beiden Mittel und ist gleich dem Verhältnisse der beiden Brechungsexponenten dieser beiden Mittel auf den leeren Raum bezogen.

Das Sonnenlicht besteht aus unendlich vielen farbigen Strahlen, deren jeder einen besondern Brechungsexponenten hat; läßt man also ein Bündel Sonnenstrahlen durch ein durchsichtiges Prisma hindurchfallen, so trennen sich diese Farben und geben ein farbiges Bild, das Sonnenspectrum, verlängert nach der Richtung der Brechung; die Strahlen, welche den größten Brechungsexponenten haben, entfernen sich am weitesten von der Richtung des einfallenden Strahles. Das Licht, welches von der

zu verdünnt sind, so wird durch starken Alkohol aus ihnen das Eiweiß im geronnenen Zustande gefällt, Aether bringt dieselbe Wirkung hervor, aber viel langsamer.

Flamme eines brennenden Körpers ausströmt, giebt ein ähnliches Spectrum, was sich vom Sonnenspectrum durch die Verhältnisse der Intensität in seinen verschiedenen gefärbten Theilen unterscheidet.

Die Menge von Licht, die an der Grenzoberfläche zweier Mittel reflectirt wird, ist je nach der Größe des Einfallswinkels verschieden; sie ist am geringsten, wenn dieser Winkel gleich Null ist, d. h. wenn der einfallende Strahl senkrecht auf der Oberfläche steht; sie nimmt dann zu mit dem Werthe dieses Winkels und wird am größten, nämlich gleich der Gesammtmenge des einfallenden Lichtes, sobald der Einfallswinkel i gleich 90° wird. Wenn aber der Strahl aus dem ersten Mittel in ein zweites übergeht, dessen Brechungsexponent schwächer ist, so daß m kleiner als 1 wird, so beginnt die totale Reflexion des einfallenden Strahles bevor der Lichtstrahl parallel der Grenzfläche fällt; sie erfolgt bei allen Einfallswinkeln, bei denen das Verhältniß $\frac{\sin i}{\sin r} = m$ für $\sin r$ Werthe giebt, die größer als 1 sind. Die totale Reflexion erfolgt also unter dem Winkel J, wofür $\sin J = m$ ist; dieser Winkel J ist der **Winkel der totalen Reflexion**.

Bei der Reflexion an der Oberfläche zweier Mittel erleidet das Licht in seiner Beschaffenheit sehr bemerkenswerthe Aenderungen: man zeigt dies leicht mit folgendem Apparate (Fig. 634). a b und c d sind zwei

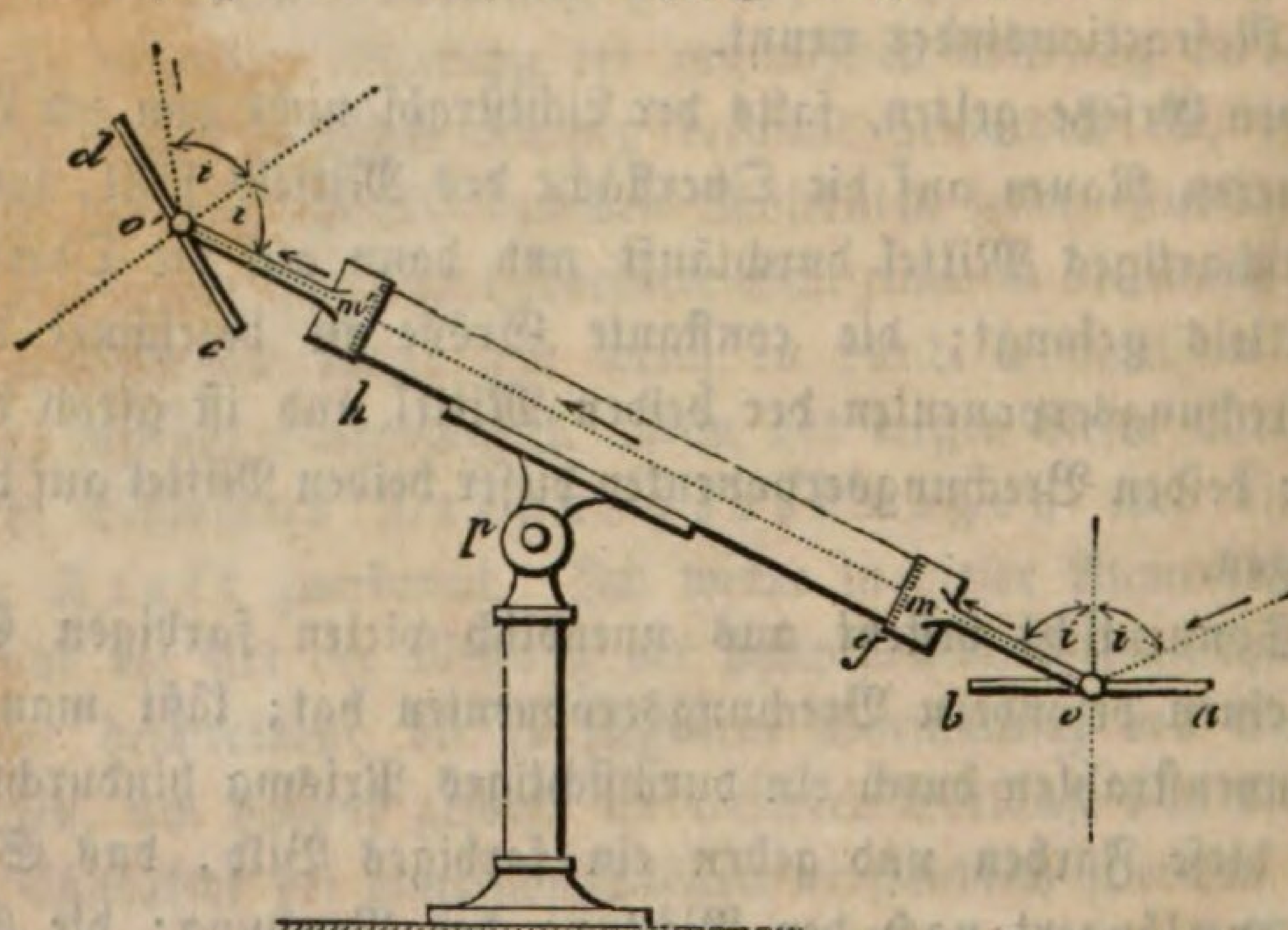


Fig. 634.

durchsichtige polirte Spiegel, die sich um die horizontalen Achsen o, o′ senk-

Um das Pflanzeneiweiß oder vegetabilische Albumin darzustellen, kann man sich des Waizenmehls bedienen; man rührt es mit der 10fachen Gewichtsmenge kalten Wassers an und

---

recht auf der Ebene der Figur, drehen lassen. Diese Achsen werden von den Rahmen o m, o′ m′ getragen, die auf den Trommeln e f, e′ f′ befestigt sind; letztere lassen sich um die Achse des hohlen Cylinders gh drehen, der selbst wieder um die horizontale Achse p jede beliebige Neigung annehmen kann. Man fängt ein dünnes Strahlenbündel auf dem ersten Spiegel ab unter dem Einfallswinkel i auf und stellt den ganzen Apparat so, daß der reflectirte Strahl der Richtung der Achse des Cylinders gh folgt. Dieser reflectirte Strahl wird auf einem zweiten Spiegel cd unter dem gleichen Einfallswinkel i aufgefangen. Durch Drehung der einen Trommel e′f′, um den Cylinder gh kann man die zweite Reflectionsebene alle Winkel gegen den ersten Spiegel beschreiben lassen, ohne den Einfallswinkel i zu verändern. Wenn nun das vom ersten Spiegel reflectirte Licht noch natürliches Licht wäre, so würde es stets in gleicher Weise von dem zweiten Spiegel reflectirt werden; gleichviel wie sich das Azimuth der Ebene dieser zweiten Reflexion zu dem der ersten verhielte. Aber dem ist nicht so; die Intensität des vom zweiten Spiegel reflectirten Lichtes nimmt ab, in dem Maaße wie das Azimuth der zweiten Reflexionsebene wächst; sie sinkt auf ein Minimum, wenn dies Azimuth 90° beträgt; ihre Veränderungen zwischen den Azimuthen von 0—90° sind übrigens symmetrisch. Wenn man den gemeinschaftlichen Einfallswinkel i sich ändern läßt, so zeigt sich, daß die Intensitäts-Aenderungen des vom zweiten Spiegel in den verschiedenen Azimuthen reflectirten Lichtes um so größer sind, je mehr man sich dem durch die Formel $\tang i = m$ gegebenen Werthe von i nähert, wenn hier nämlich m den Brechungsexponenten des Glases bezeichnet.

Das mit dieser Eigenschaft begabte Licht nennt man polarisirtes Licht, und der Winkel, unter welchem Licht von einem durchsichtigen Mittel reflectirt werden muß, um polarisirt zu werden, heißt Polarisationswinkel; man sieht, daß dieser Winkel vom Brechungsexponenten der Spiegelmasse abhängt. Das polarisirte Licht unterscheidet sich also vom gewöhnlichen Lichte dadurch, daß das gewöhnliche Licht stets in gleichem Verhältnisse auf einem Spiegel, der unter dem Winkel i gegen den einfallenden Strahl geneigt ist, reflectirt wird, ohne daß die verschiedenen Azimuthe der Reflexionsebene darauf verändernd einwirken; das polarisirte Licht wird aber in veränderlichem Verhältnisse reflectirt, je nach dem Azimuth der Reflexionsebene, und wenn der Winkel i der

läßt dies zusammen mehrere Stunden stehen; darauf gießt man das Wasser ab und auf eine frische Menge Mehl. Nachdem man dies 3—4mal wiederholt hat, ist in der klar abgegossenen

---

Beziehung tang $i = m$ genügt, so giebt es eine Lage der Reflexionsebene, bei der der reflectirte Strahl gleich Null ist. Diejenige Ebene, die senkrecht auf dieser besonderen Richtung der Reflexionsebene steht, nennt man die Polarisationsebene.

Wenn ein Lichtstrahl unter dem Polarisationswinkel auf einen Spiegel fällt, so wird der davon reflectirte Theil in der Einfallsebene polarisirt; prüft man die Beschaffenheiten des gebrochenen Strahles, indem man ihn auf einem zweiten Spiegel unter dem Polarisationswinkel auffängt, so zeigt sich, daß dieser durchgelassene Strahl die Eigenschaften des theilweise polarisirten Lichtes zeigt, oder sich wie ein Gemenge von gewöhnlichem und von polarisirtem Lichte verhält; aber die Polarisationsebene der polarisirten Portion steht senkrecht auf der Polarisationsebene der reflectirten Portion. Man kann also sagen, daß natürliches Licht, wenn es unter dem Polarisationswinkel auf einen Spiegel fällt, theilweise unverändert durch den Spiegel hindurchgeht, theilweise aber in zwei Bündel polarisirtes Licht zerlegt wird, deren Polarisationsebenen senkrecht aufeinander stehen; das erste Bündel, nach der Einfallsebene polarisirt, wird reflectirt; das zweite Bündel, senkrecht auf diese Ebene polarisirt, wird gebrochen. Es zeigt sich ferner, daß diese beiden rechtwinklig polarisirten Lichtbündel unter einander gleich sind, und daß aus ihrer Vereinigung natürliches Licht entsteht, man kann also das natürliche Licht aus der Vereinigung zweier gleicher, rechtwinklig polarisirter Lichtbündel entstanden denken.

Wenn das Lichtbündel, welches durch den ersten Spiegel unter dem Polarisationswinkel durchgelassen ist, unter demselben Winkel durch einen zweiten hindurchgeht, so theilt sich ein Theil des natürlichen Lichtes in zwei rechtwinklig polarisirte Bündel; das in der Reflexionsebene polarisirte Bündel wird reflectirt und das zu einer Ebene rechtwinklig polarisirte Bündel wird gebrochen, und vereinigt sich mit der bei der ersten Brechung polarisirten Portion. Nach dem Durchgange durch den zweiten Spiegel enthält das Lichtbündel also viel mehr polarisirtes Licht als nach seinem Austritte aus dem ersten Spiegel. Beim Durchgange durch einen dritten Spiegel wird wiederum ein Theil des noch vorhandenen natürlichen Lichtes zerlegt und so der Gehalt an polarisirtem Lichte noch weiter vermehrt, und wenn diese Zerlegung durch eine hinreichende Anzahl von Spiegeln fortgeführt würde, so ließe sich endlich alles natürliche Licht zerlegen in polari-

Flüssigkeit soviel Albumin gelöst, daß man dasselbe durch Abdampfen der Flüssigkeit bei niedriger Temperatur abscheiden kann.

Auch aus Kartoffeln läßt sich das Albumin darstellen:

---

sirtes Licht, welches nach der Einfallsebene reflectirt wird, und in polarisirtes Licht, welches senkrecht auf diese Einfallsebene durch die Spiegel hindurchgeht.

Die krystallisirten Mittel, die nicht dem regulären Systeme angehören, bewirken diese Zerlegung des Lichtes in seine beiden rechtwinklig polarisirten Bündel unmittelbar. Ein Bündel natürliches Licht, welches auf ein Rhomboeder von isländischem Kalkspath fällt, theilt sich im Krystall in zwei Bündel von gleicher Intensität, die rechtwinklig auf einander polarisirt werden und sich trennen, weil sie verschiedenen Brechungsgesetzen folgen. Das eine Bündel wird nach der Ebene des Hauptschnittes im Rhomboeder polarisirt; die Polarisationsebene des zweiten steht senkrecht auf der Ebene dieses Hauptschnittes, d. h. derjenigen Ebene, welche die Richtung der Hauptaxe des Rhomboeders und des durchgehenden Strahls in sich enthält. Jener erste Strahl folgt den gewöhnlichen Gesetzen der Brechung des Lichtes in gleichartigen Mitteln; er bleibt in der Einfallsebene, und bei allen Einfallswinkeln entspricht er der Forderung $\frac{\sin i}{\sin r} = m$; man nennt ihn deshalb den gewöhnlichen Strahl.

Der zweite Strahl folgt ganz anderen Gesetzen: er bleibt nur dann in der Einfallsebene, wenn diese mit der Ebene des Hauptschnittes zusammenfällt oder auf derselben senkrecht steht, und nur in diesen Fällen entspricht er ähnlich dem gewöhnlichen Strahle einem Gesetze $\frac{\sin i'}{\sin r'} = m'$. Bei jeder anderen Richtung des einfallenden Strahles folgt der zweite Strahl viel mehr verwickelten Brechungsgesetzen. Man hat ihn deshalb den ungewöhnlichen Strahl genannt.

Diese beiden Strahlen werden nur durch dicke Kalkspath-Rhomboeder so weit von einander getrennt, daß sie geschiedene Bilder geben; man kann aber eine große Trennung erlangen, wenn man statt des Rhomboeders von Kalkspath, ein aus diesem Mineral geschnittenes Prisma anwendet, dessen Kanten senkrecht auf der Ebene des Hauptschnittes im Rhomboeder stehen. Wenn der Brechungswinkel nur 5—10° beträgt, so trennen sich die beiden Bündel hinlänglich, aber die Bilder sind farbig, wenn das einfallende Licht nicht einfach ist. Man vermeidet diese Färbung dadurch, daß man auf das Kalkspathprisma ein Glasprisma mit passenden Winkeln befestigt, dessen Brechung gerade im entgegengesetzten Sinne wirkt, wie die des Kalkspaths, wodurch die Farbenzerstreuung fast vollständig verhindert wird. Dieser beim Studium

man schneidet sie in dünne Scheiben, und zieht diese mit Wasser aus, welches mit 2% Schwefelsäure angesäuert ist. Nach

---

des polarisirten Lichtes häufig angewandte Apparat heißt ein doppeltbrechendes achromatisirtes Prisma; man kann mit ihm mit Leichtigkeit die Eigenschaften des durch Reflexion auf einem Spiegel polarisirten Lichtes prüfen; wenn es zu diesem Zwecke angewandt wird, so nennt man es oft ein Zerlegungsprisma. Wenn das Licht vollständig in der Reflexionsebene polarisirt ist, so muß natürlich, wenn die Ebene des Hauptschnittes vom doppeltbrechenden Prisma mit der Reflexionsebene zusammenfällt, alles Licht im Zustande des gewöhnlichen Strahls durch das Prisma hindurchgehn, und das außerordentliche Bündel muß erloschen sein. Wenn hingegen die Ebene des Hauptschnittes senkrecht auf der Polarisationsebene des Strahls steht, so muß alles Licht im ungewöhnlichen Strahle hindurchgehn und das gewöhnliche Bündel wird gleich Null. Für alle zwischenliegenden Azimuthe des Hauptschnittes vom doppeltbrechenden Prisma wird ein gewöhnliches und ein ungewöhnliches Bild entstehn; aber ihre relative Intensität wird sich mit der Lage des Hauptschnittes ändern. Das Gesetz, wonach diese Aenderungen erfolgen, ist sehr einfach: wir wollen mit ζ den Winkel bezeichnen, den die Ebene des Hauptschnittes vom doppeltbrechenden Prisma mit der ursprünglichen Polarisationsebene macht, und mit I die Intensität des polarisirten Strahls, welcher auf das Prisma fällt, so ist die Intensität des gewöhnlichen Bündels $I \sin^2\zeta$; in allen Fällen sind die beiden Bündel zu einander complementär; denn man hat stets $I \cos^2\zeta + I \sin^2\zeta = 1$.

Das doppeltbrechende Prisma ist sehr bequem, um die Richtung der Polarisationsebene eines polarisirten Strahls zu bestimmen; es genügt dazu, daß man die Richtung ermittelt, die man der Ebene des Hauptschnittes im Prisma geben muß, damit das vom einfallenden normalen Strahle gelieferte außerordentliche Bündel gleich Null wird.

Um die Veränderungen zu untersuchen, welche das polarisirte Licht erleidet, wenn es durch verschiedene Mittel hindurchgeht, bedient man sich des in Fig. 635 dargestellten Apparates; ab ist ein polirter Spiegel, der von den Lichtstrahlen unter dem Polarisationswinkel getroffen wird, und sie nach der Linie cd reflectirt; in n befindet sich ein doppeltbrechendes achromatisirtes Prisma, das auf dem Mittelpunkte einer beweglichen Alhydade nm befestigt ist, die sich auf einem getheilten Kreise pq bewegt, worauf die Linie cd rechtwinklig steht. Die Polarisationsebene des vom Spiegel reflectirten Strahles steht senkrecht: das ungewöhnliche Bild vom

24 Stunden gießt man die Flüssigkeit auf eine neue Portion zerschnittener Kartoffeln. Nach mehrmaliger Wiederholung des=

---

doppeltbrechenden Prisma wird also verschwinden, sobald sein Haupt= schnitt in der vertikalen Ebene liegt, und die Alhydade wird dann den Nullpunkt der Theilung angeben. **AB** ist der zur Aufnahme verschiedener

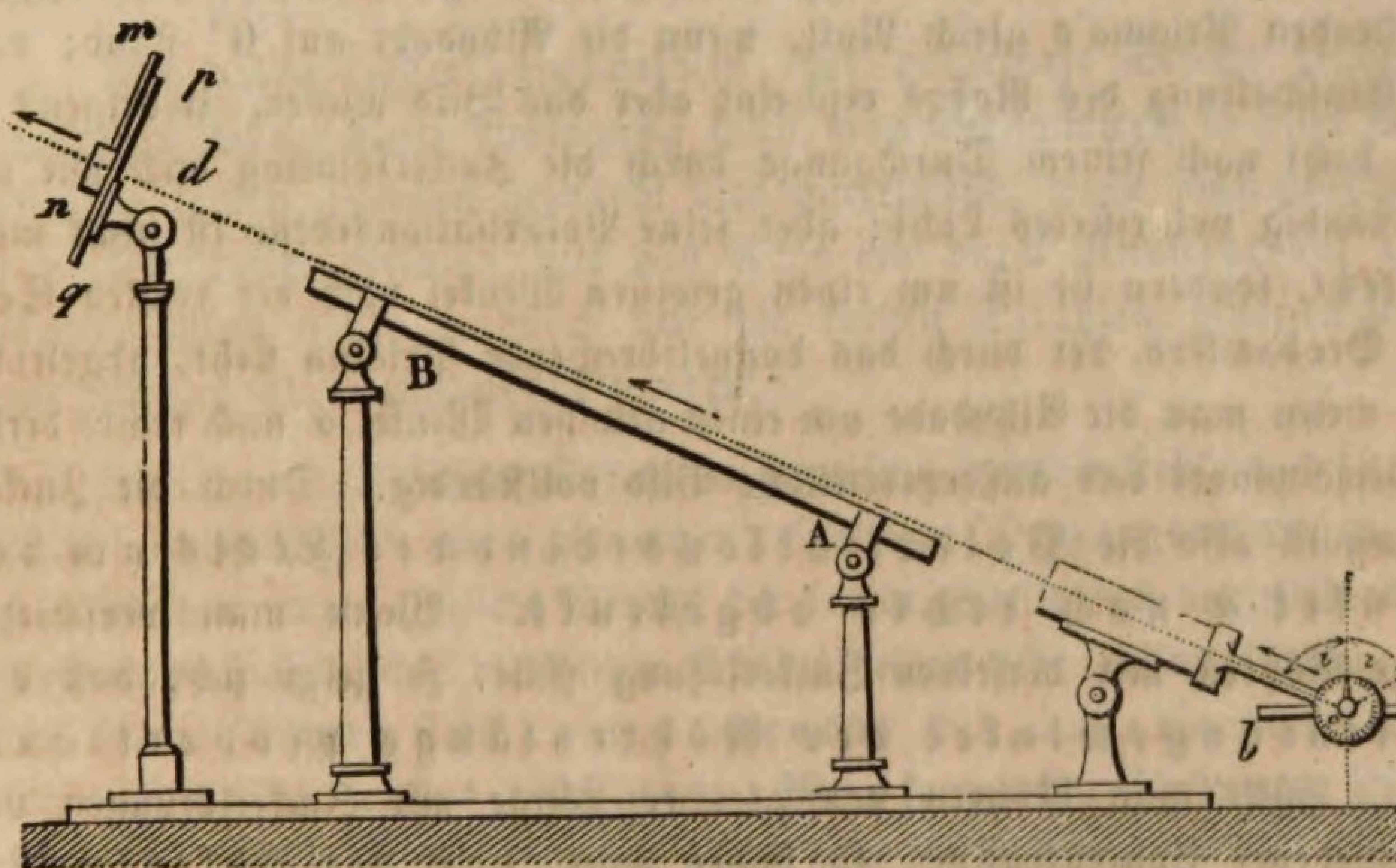


Fig. 635.

durchsichtiger Mittel bestimmte Träger, durch die der polarisirte Strahl hindurchgehn soll, z. B. Flüssigkeiten, die in Röhren gefüllt sind. Die Fig. 636 stellt eine solche Röhre im Längsdurchschnitt dar. Sie besteht aus einem dicken Glasrohr, das von einem Metallrohr umgeben ist, worauf zwei Schraubenzwingen m, m′, befestigt sind, um die beiden Glas= platten, mit denen die beiden offenen Röhrenenden verschlossen werden, fest= zuhalten. Wenn man auf den Träger **AB** ein mit Wasser, Aether oder Alkohol gefülltes Rohr legt, so daß der polarisirte Lichtstrahl durch die Flüssigkeit hindurch= gehen muß, ehe er zum doppeltbrechen= den Prisma ge= langt, so zeigt sich, daß der Strahl bei

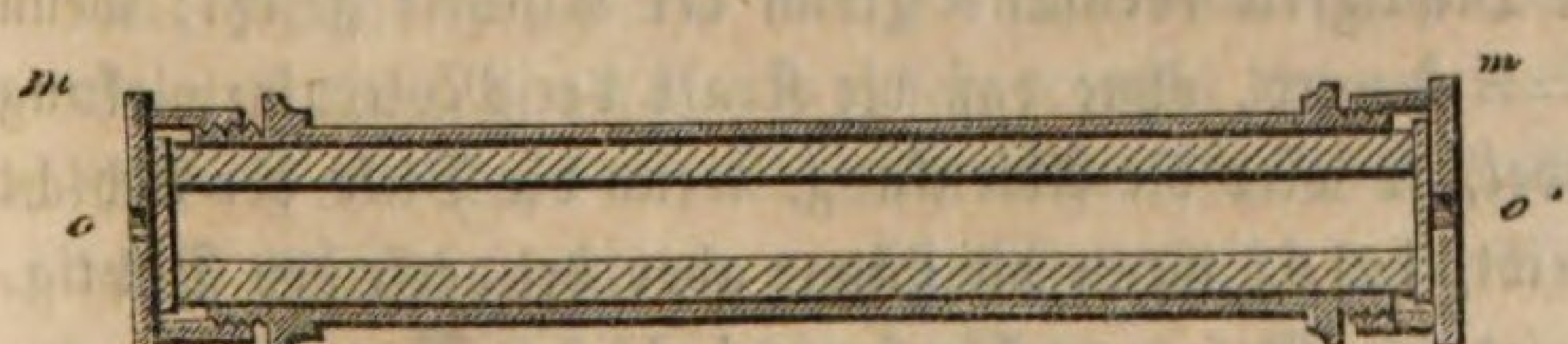


Fig. 636.

seinem Durchgange durch die Flüssigkeit keine wesentliche Aenderung er= litten hat; er ist noch vollständig polarisirt und seine Polarisationsebene ist senkrecht geblieben. Wenn man aber statt des Wassers etwa eine Lösung von Rohrzucker in die Röhre füllt, so zeigen sich die Eigenschaften des

selben Verfahrens erhält man eine gelbliche Flüssigkeit, die man mit etwas Kali sättigt, so daß aber die Lösung noch schwach

---

polarisirten Lichtes vollständig geändert. So war, vor der Einschaltung des Rohrs mit der Zuckerlösung, das außerordentliche Bild des doppeltbrechenden Prisma's gleich Null, wenn die Alhydade auf 0° stand; nach der Einschaltung des Rohrs erscheint aber das Bild wieder. Uebrigens ist das Licht nach seinem Durchgange durch die Zuckerlösuung nach wie vor vollständig polarisirtes Licht; aber seine Polarisationsebene ist nicht mehr senkrecht, sondern sie ist um einen gewissen Winkel nach der rechten Seite des Beobachters, der durch das doppeltbrechende Prisma sieht, abgelenkt; und wenn man die Alhydade um einen gewissen Winkel α nach rechts dreht, so verschwindet das außerordentliche Bild vollständig. Durch die Zuckerlösung ist also die Polarisationsebene des Lichts um den Winkel α nach rechts abgelenkt. Wenn man verschieden lange Röhren mit derselben Zuckerlösung füllt, so zeigt sich, daß die Ablenkungswinkel der Röhrenlänge proportional sind. Füllt man Röhren von gleicher Länge mit Zuckerlösungen von verschiedener Concentration, so findet man, daß die Ablenkungswinkel α proportional der Zuckermenge sind, die in einem gleichen Volum der Flüssigkeit enthalten ist. Man kann dies also allgemein so ausdrücken, daß die Ablenkungen oder die Drehungen der Polarisationsebene der Anzahl der Zuckermolecüle proportional sind, die der leuchtende Strahl auf seinem Wege trifft. Mag die Ablenkung der Polarisationsebene eines einfachen Strahls in Folge eines Durchganges durch eine gleichartige Flüssigkeit mit $[\alpha]$ bezeichnet werden, wenn die Flüssigkeit unter gleichbleibenden Verhältnissen auf den Strahl wirkt, die Dicke der Schicht gleich der Einheit und ihre Dichtigkeit ebenfalls gleich der Einheit gesetzt; wenn dann die Dichtigkeit $= \delta$ wird, ohne daß die Kraft der Molecularwirkung eine Aenderung erleidet, so wird die Ablenkung, wenn die Dicke der Schicht der Einheit gleich bleibt, $[\alpha]\delta$; wenn die Länge aber bei derselben Dichtigkeit $= l$ wird, so wird die Gesammtablenkung $[\alpha] l \delta$. Wenn α die im Versuch beobachtete Ablenkung darstellt, so hat man

$$[\alpha] l \delta = \alpha, \text{ also } [\alpha] = \frac{\alpha}{l \delta}.$$

Dieser Werth $[\alpha]$ ist charakteristisch für die wirkende Substanz; er bleib ungeändert bei gleichbleibender Temperatur, bei allen Werthen von l und δ

saure Reaction behält. Durch Verdunsten der Lösung bei niedriger Temperatur erhält man im Rückstande lösliches Eiweiß,

---

und man kann ihn also als das moleculare oder specifische Drehungsvermögen der geprüften gleichartigen Flüssigkeit betrachten.

Wir haben bisher angenommen, der polarisirte Strahl bestehe aus einfachem Lichte: dieser Bedingung kann man nur schwierig in aller Schärfe Genüge leisten, indessen geschieht dies hinreichend, wenn man zwischen das doppeltbrechende Prisma und das Auge ein durch Kupferoxydul rothgefärbtes Glas stellt, wodurch nur die rothen Strahlen hindurchgelassen, alle übrigen aber ausgelöscht werden.

Wenn der polarisirte Strahl aus weißem Lichte besteht, und durch ein Mittel hindurchgeht, was hinreichend kräftiges Drehungsvermögen besitzt, so wird der ungewöhnliche Strahl bei keiner Stelle des doppeltbrechenden Prisma's ausgelöscht; die beiden Bündel zeigen sehr schöne Farben, die in den beiden Bildern stets complementär sind, d. h. die, wenn man sie sich decken läßt, weißes Licht geben. Man kann diese Färbungen leicht erklären, ja selbst voraus berechnen, wenn man die Ablenkungen α_1, α_2, α_3... kennt, welche das Mittel auf die Polarisationsebene des einfachen Strahles hervorbringt, und die Intensitäten i_1, i_2, i_3... dieser Strahlen im weißen Lichte. Gesetzt nämlich, daß die Hauptschnittsebene mit der vertikalen Ebene der ursprünglichen Polarisation aller Strahlen einen Winkel ε mache, so wird er mit der abgelenkten Polarisationsebene des ersten Strahles einen Winkel $\alpha_1 - \varepsilon$ machen, und wenn das mit Drehungsvermögen begabte Mittel farblos ist, d. h. wenn es die einfachen Strahlen genau in derselben Proportion hindurchläßt, in der diese Strahlen im weißen Lichte enthalten sind, so ist die Intensität des ersten Strahls im gewöhnlichen Bilde $i_1 \cos^2(\alpha_1 - \varepsilon)$, und die Intensität dieses Strahles im ungewöhnlichen Bilde $i_1 \sin^2(\alpha_1 - \varepsilon)$; ferner giebt der zweite Strahl im gewöhnlichen Bilde $i_2 \cos^2(\alpha_2 - \varepsilon)$ und im ungewöhnlichen Bilde $i_2 \sin^2(\alpha_2 - \varepsilon)$; der dritte Strahl giebt im gewöhnlichen Bilde $i_3 \cos^2(\alpha_3 - \varepsilon)$ und im ungewöhnlichen Bilde $i_3 \sin^2(\alpha_3 - \varepsilon)$ u. s. w.

Das gewöhnliche Bild wird also gebildet werden durch Uebereinanderlagerung eines Theils $i_1 \cos^2(\alpha_1 - \varepsilon)$ von der Farbe des ersten Strahls, und eines Theiles $i_2 \cos^2(\alpha_2 - \varepsilon)$ von der Farbe des zweiten Strahls, ferner eines Theiles $i_3 \cos^2(\alpha_3 - \varepsilon)$ von der Farbe des dritten Strahls, und so fort. Die resultirende Farbe und die Intensität des gewöhnlichen

gemengt mit Salzen und wahrscheinlich mit Dextrin; erhitzt man die Flüssigkeit zum Sieden, so scheidet sich das Eiweiß in Flocken aus; es ist dann reiner, aber es ist unlöslich in Wasser geworden.

Viel leichter läßt sich das thierische Albumin aus animalischen Flüssigkeiten darstellen, entweder aus Hühnereiweiß oder aus dem Blutserum; man braucht diese Lösung nur bei einer unter 50° liegenden Temperatur abzudampfen, so erhält man das Albumin im Rückstande als eine durchsichtige Schicht, ähnlich

---

Bildes lassen sich mit Hülfe dieser Elemente nach einem besonderen von Newton entdeckten Gesetze berechnen.

Ebenso kann man Farbe und Intensität des ungewöhnlichen Bildes mittelst der Bestandtheile $i_1 \sin^2(\alpha_1 - \varepsilon)$, $i_2 \sin^2(\alpha_2 - \varepsilon)$, $i_3 \sin^2(\alpha_3 - \varepsilon)$ von jedem einfachen Strahle, der es mit bildet, berechnen.

Für alle mit Drehungsvermögen begabten Mittel, mit Ausnahme der Weinsäure, hat sich ergeben, daß die bezüglichen Ablenkungen der einfachen Strahlen, die das weiße Licht bilden, fast nahezu demselben Gesetze folgen; oder mit anderen Worten: die Ablenkungen der Polarisationsebenen verschiedener einfacher Strahlen sind stets proportional unter einander. So braucht man nicht die Ablenkungen zu messen, welche die verschiedenen drehenden Mittel auf den einfachen Lichtstrahl, z. B. den rothen Strahl, hervorbringen, sondern man kann die Ablenkungen messen, bei denen das gewöhnliche Bild gleiche Farben darbietet, wie das ungewöhnliche. Indessen sind nicht alle Farben gleich gut geeignet zu einer genauen Messung, weil die Aenderungen, die sie erleiden, für das Auge nicht mit gleicher Leichtigkeit wahrnehmbar sind, wenn sich das Azimuth ε des Hauptschnittes im Zerlegungsspiegel nur um sehr geringe Größen ändert. Die Farbenänderungen sind bei einer gewissen violetten Färbung des ungewöhnlichen Bildes am empfindlichsten, weil das Bild, sobald man die Alhydade nur wenig rechts oder links dreht, fast augenblicklich von Blau in Roth, oder von Roth in Blau übergeht. Diese eigenthümliche Farbe ist deshalb allgemein als Ausgangspunkt angenommen, und man nennt sie gewöhnlich die Uebergangsfarbe oder die empfindliche Farbe. Das weiße Sonnenlicht, zumal das von weißlichen Wolken kommende, kann sehr wohl dienen, um das moleculare Drehungsvermögen der verschiedenen wirkenden Mittel zu vergleichen und die Formel

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l\delta}$$

dem Leim. Es wird fein gepulvert und mit Aether und Alkohol von allem Fett befreit; das so erhaltene lösliche Albumin ist nur noch mit einigen Salzen verunreinigt. Reiner, aber unlöslich erhält man das Albumin, wenn man es aus filtrirtem Eiweiß oder Blutserum durch Chlorwasserstoffsäure als schwerlösliches chlorwasserstoffsaures Albumin fällt. Den aus der sauren Flüssigkeit abgeschiedenen Niederschlag löst man in einer großen Menge von reinem Wasser auf und fällt aus dieser klaren Lösung das Albumin durch kohlensaures Ammoniak.

---

anzuwenden, worin a die Ablenkung der Alhydade ist, bei der man die Uebergangsfarbe beobachtet. Es ist indessen wichtig zu beobachten, daß diese Messungen nur dann genau sein werden, wenn das dazu angewandte weiße Licht stets von genau gleicher Zusammensetzung ist, eine Bedingung der wohl niemals völlig entsprochen wird bei dem aus dem Himmelsraume stammenden Lichte, worin das blaue Licht mehr oder weniger vorherrscht. Noch weniger genau würde die Messung sein, wenn man statt des Sonnenlichtes Lampenlicht anwenden wollte, was in seiner Zusammensetzung vom Sonnenlichte so sehr verschieden ist. Auch wenn die Mittel gefärbt wären, könnten die Resultate sehr irrig werden, weil sie dann die einfachen Strahlen nicht mehr in dem Verhältnisse durchlassen würden, in dem sie sich im weißen Lichte finden; in solchen Fällen darf man die Beobachtung nur mit gleichartigem Lichte anstellen.

In allen Fällen ist bei der Untersuchung des molecularen Drehungsvermögens der Körper durch die Beobachtung der Uebergangsfarbe von Nutzen, Röhren von passender Länge, oder Lösungen von solcher Verdünnung anzuwenden, daß die Winkelablenkungen, die der Uebergangsfarbe entsprechen, wenig verschieden sind; denn bei sehr verschiedenen absoluten Ablenkungen erleidet die Zusammensetzung der empfindlichen Farbe merkliche Veränderungen.

Wir haben im Obigen nur eine allgemeine Vorstellung von der eigenthümlichen Wirkung gewisser organischer Substanzen auf das polarisirte Licht geben wollen. Wer sich genauer über diesen Gegenstand belehren will, den müssen wir auf die Untersuchungen von Biot verweisen, dem wir die Entdeckung dieser interessanten Erscheinungen und ihre Anwendung beim Studium zahlreicher chemischer Processe verdanken. (Vergl. **Annales de chimie et de physique, 3e série, tomes X et XI.**)

Den flockigen, weißen Niederschlag wäscht man gut aus und behandelt ihn nach dem Trocknen noch einmal erst mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether, wo man denn unlösliches reines Albumin erhält.

Gegen Säuren und Alkalien verhält sich das Albumin, wie dies schon im Allgemeinen für die Proteinstoffe angegeben ist. Wir wollen hier nur noch das verschiedene Verhalten der verschiedenen Phosphorsäuren gegen Albumin hervorheben. Die einbasische Phosphorsäure $HO.PO^5$ bringt Eiweiß augenblicklich zum Gerinnen, während die dreibasische Phosphorsäure $3HO.PO^5$ kein Gerinnen des Albumins bewirkt, ja sie löst sogar das durch die einbasische Säure geronnene Eiweiß wieder auf.

Das Eiweiß bildet mit vielen Metallsalzen unlösliche Verbindungen, vorzüglich mit Quecksilberchlorid, weshalb man Eiweiß als Gegengift bei Vergiftungen mit dem sogenannten ätzenden Sublimate benutzt; umgekehrt bedient man sich des Quecksilberchlorids, um manche anatomische Präparate aufzubewahren, weil das Albumin nach der Verbindung mit dem Quecksilberchlorid nicht mehr in Fäulniß übergehn und der Entwicklung von Würmern kräftig widerstehn kann.

Da man bisher keine constanten Verbindungen des Albumins mit Säuren, Basen oder Metallsalzen kennt, aus denen man das Aequivalent des Albumins hätte bestimmen können, so läßt sich bisher keine Formel für dasselbe aufstellen.

Durch die Elementar-Analyse fand man folgende procentische Zusammensetzung: 100 Th. Albumin aus

	Waizen nach Dumas:	Linsen nach Rühling:	Hühnereiweiß nach Mulder:
Kohlenstoff	53,7	53,1	53,5
Wasserstoff	7,1	7,2	7,0
Stickstoff	15,7	—	15,5
Schwefel	1,0	0,8	1,6
Sauerstoff }	22,5	—	22,0
Phosphor }		—	0,4
	100,0		100,0

Kleber, Pflanzenfibrin, Pflanzenleim, Mucin.

§ 1280. Die Saamen der Cerealien enthalten außer dem in Wasser löslichen Pflanzeneiweiß mehrere andere Proteinstoffe, die man mit einander gemengt erhält, wenn man Mehl, am besten Waizenmehl, zuerst mit Wasser innig anmengt zu einem steifen Teige, den man unter einem feinen Wasserstrahle knetet, bis das abfließende Wasser keine Stärkekörner mehr fortschwemmt. Es bleibt so eine klebrige und elastische weiße Masse zurück, die man Kleber nennt; nach dem Trocknen bildet der Kleber eine gelbliche, durchscheinende, spröde Masse. Er ist im Wesentlichen ein Gemenge von drei Proteinstoffen, enthält aber immer noch einige zurückgebliebene Stärkekörner, außerdem etwas Cellulose und Fett; dies letztere kann man aus dem getrockneten und gepulverten Kleber durch Aether ausziehn. Wenn man die so erhaltene Substanz mit Alkohol auskocht, so bleibt das so genannte Pflanzenfibrin, auch unlösliches Pflanzeneiweiß genannt, unlöslich zurück. Es theilt mit dem animalischen Fibrin die allgemeinen Eigenschaften der Proteinstoffe, daß es aber mit demselben identisch wäre, ist bisher noch keineswegs erwiesen. Mit Schwefelsäure giebt es eine in reinem Wasser lösliche Verbindung. Seine Lösung in schwacher Kalilauge verhält sich sehr ähnlich, wie eine Lösung von animalischem Fibrin.

Aus dem Alkohol, womit der Kleber ausgekocht wurde, setzen sich beim Erkalten weiße Flocken von Pflanzenleim ab, die sich zu einer zähen fadenziehenden Masse vereinigen, welche nach dem Trocknen blaßgelb, durchscheinend und spröde, wie Leim, erscheint. Wenn sich der Pflanzenleim aus den alkoholischen Lösungen abgesetzt hat und durch Zusatz von Wasser ganz abgeschieden ist, so erhält man aus der noch vorhandenen Lösung durch Abdampfen den dritten Proteinstoff des Klebers, das Mucin, als eine durchsichtige Masse; in seinen Eigenschaften und in seiner Zusammensetzung kommt es mit den übrigen Proteinstoffen vielfach überein.

Legumin.

§ 1281. Das Legumin erhält man am leichtesten aus den Saamen der Hülsenfrüchte z. B. aus den Erbsen, Bohnen oder Linsen, die bis zu 18% ihres Gewichtes an Legumin enthalten. Man digerirt die zerquetschten Saamen 2—3 Stunden mit lauwarmen Wasser, worin sich das Legumin sehr reichlich auflöst. Der Rückstand wird mit Wasser zerrieben und noch einmal mit lauwarmen Wasser ausgezogen; man gießt die Lösung durch Leinen, preßt aus und filtrirt; aus der klaren Flüssigkeit wird dann mit Essigsäure das Legumin gefällt. Der getrocknete Niederschlag wird durch Ausziehen mit Alkohol und Aether von Fett befreit. Das frisch gefällte Legumin bildet eine weiße kleisterartige Masse; nach dem Trocknen stellt es eine gelbliche, glänzende, durchsichtige Masse dar. Aus der wässrigen Lösung wird es durch Alkohol und durch Säuren gefällt. In ätzenden Alkalien scheint es sich in der Kälte unzersetzt aufzulösen.

Nach Mulder ist die procentische Zusammensetzung des reinen Legumins, was aus Erbsen dargestellt wird:

Kohlenstoff	50,7
Wasserstoff	6,6
Stickstoff	15,8
Sauerstoff	23,7
Schwefel	0,8
Phosphor	2,4
	100,0

Da uns bisher kein Mittel bekannt ist, um das Aequivalentgewicht des Legumins festzustellen, so kann man noch keine Formel für diesen Proteinstoff aufstellen; ja es ist sogar wahrscheinlich, daß das nach obiger Weise erhaltene Legumin kein einfacher Pflanzenstoff ist, sondern ein Gemenge von verschiedenen Stoffen, deren Trennung bisher noch nicht gelungen ist.

Stärke, $C^{12}H^{10}O^{10}$.

§ 1282. Wie schon oben gesagt wurde, finden wir bei der mikroskopischen Untersuchung von Pflanzentheilen in deren Zellen rundliche Körner von verschiedenem Ansehn, die sich dadurch, daß sie von Jodlösung blau gefärbt werden, als Stärke zu erkennen geben. Aus den Knollen der Kartoffeln, wie aus



Fig. 637.

den Saamen des Waizens wird dieser Stoff im Großen gewonnen und liefert das bekannte Stärkemehl, Satzmehl oder Amylum. Die Stärkekörner der Kartoffeln zeigen sich unter dem Mikroskope eirund (Fig. 637), jedes Körnchen bietet einen besondern Punkt a, den Nabel, dar, um den sich die Substanz concentrisch herumgelagert hat.

An der Oberfläche eines jeden Kornes sieht man den Nabel von concentrischen Curven anscheinend regelmäßig umgeben. Wenn man ein solches Korn zwischen zwei Glasplatten stark drückt, so zerspringt es in verschiedene Bruchstücke (Fig. 638),

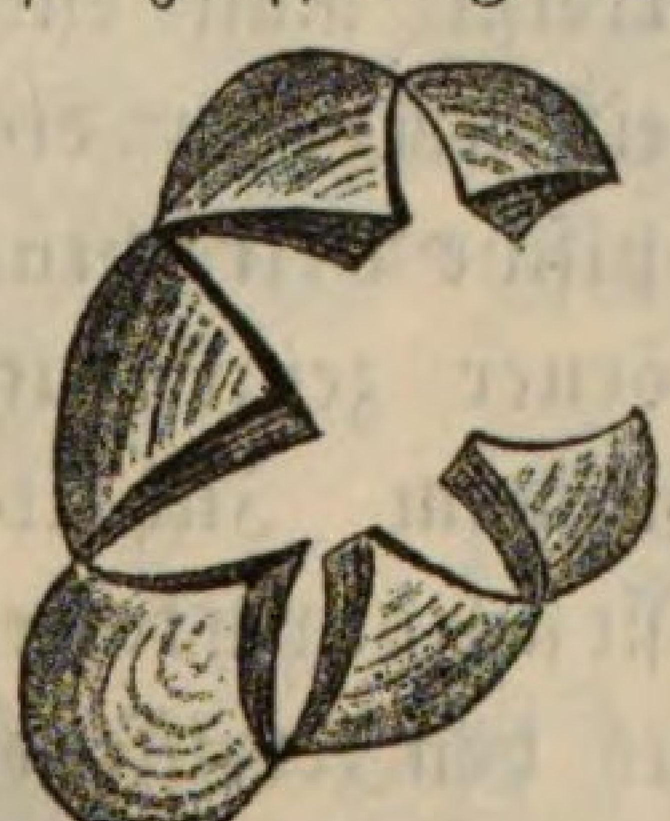


Fig. 638.

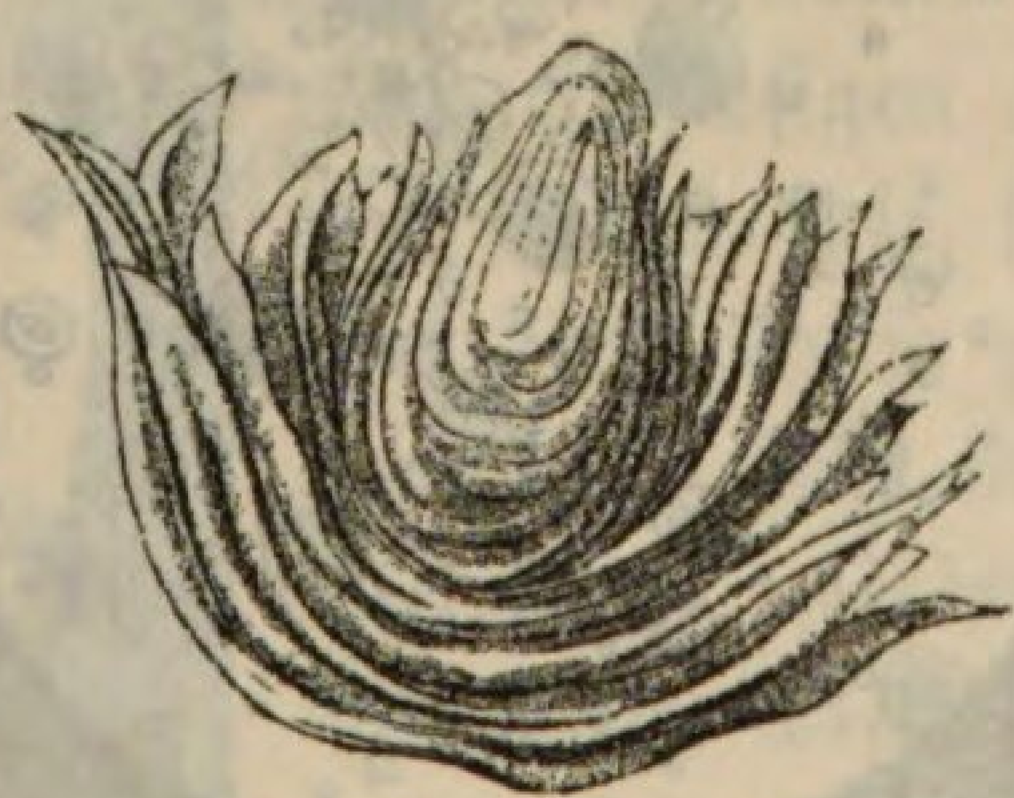


Fig. 639.

und zwar laufen die Sprünge meist radial vom Nabel aus, als ob die Substanz in diesem Punkte am meisten Wiederstand leisten könnte. Manchmal läßt sich an solchen zerdrückten Stücken aber unmittelbar erkennen, daß jedes Stärkekörnchen aus zahl=

reichen sehr dünnen Häutchen besteht. Immer kann man diese Bildung aus concentrisch geschichteten Lagen zur Anschauung bringen, wenn man Stärke auf 200° erhitzt und sie darauf mit Wasser benetzt; die Körnchen blähen sich dann stark auf und die Häutchen, woraus sie bestehen, trennen sich. Fig. 639 zeigt ein solches Korn in beginnender Entfaltung seiner Schichten.

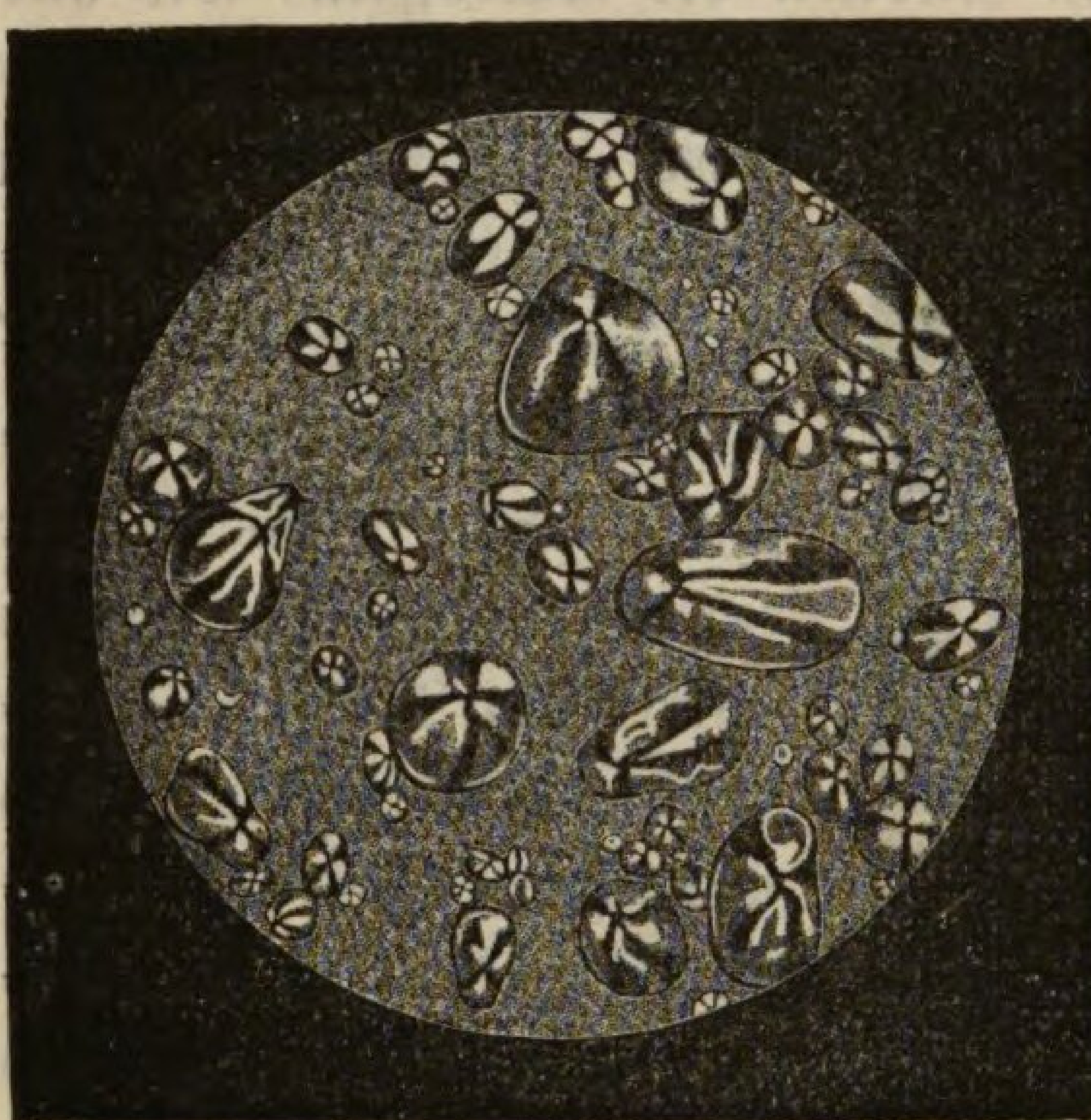


Fig. 640.

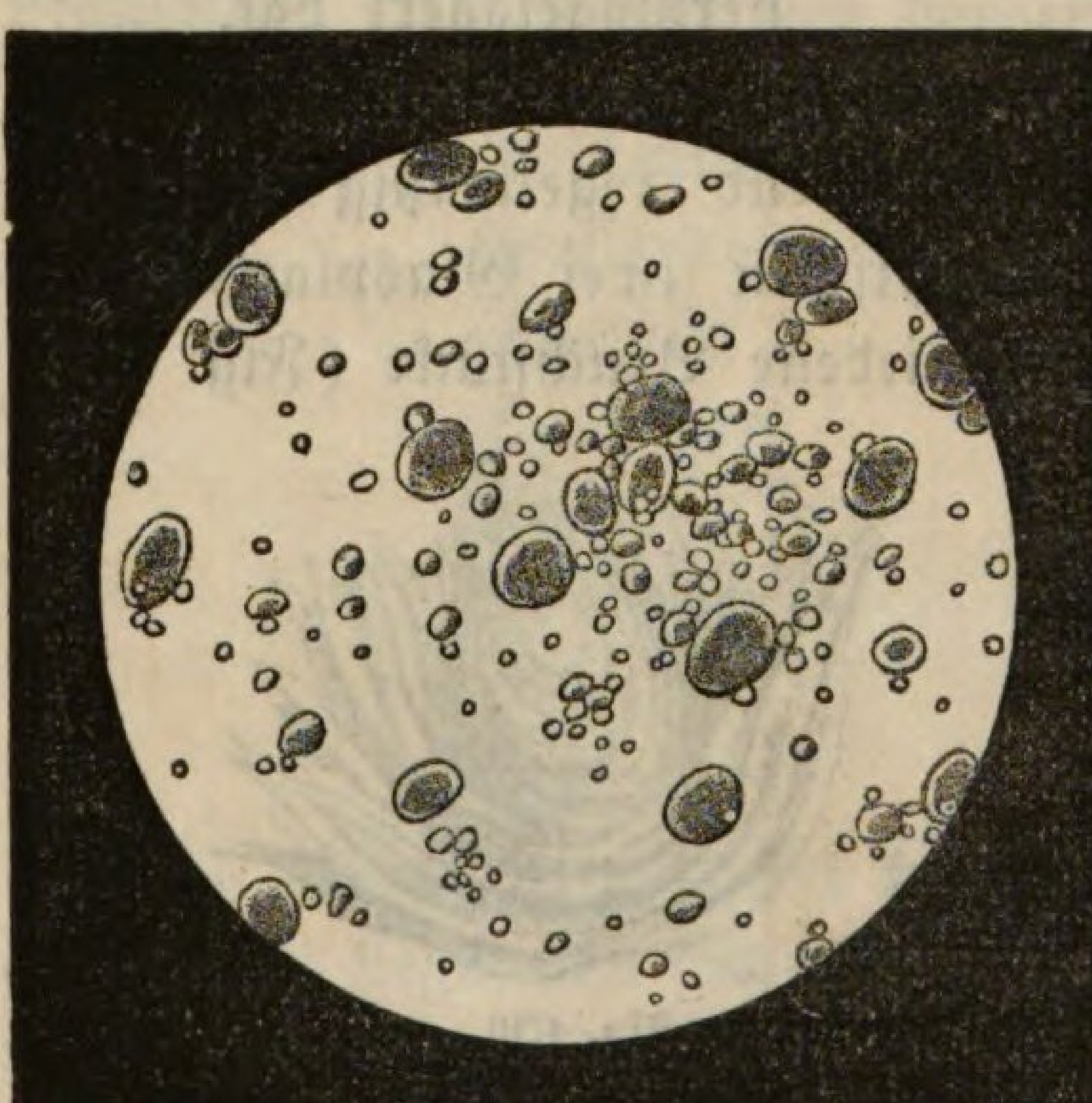


Fig. 641.

Nach dem Betupfen mit Jodwasser läßt sich an den tief dunkelblau gebildeten Körnchen diese concentrische Schichtenbildung noch besser erkennen. Oft findet man zwei aneinander geklebte Körnchen von einem oder von mehreren gemeinschaftlichen, später abgesetzten Häutchen umgeben; so entsteht ein einziges, unregelmäßiges Körnchen mit zwei Nabelflecken.

Wenn man ein wenig Stärke in einem rauhen Mörser lange reibt, so zerreißt man endlich die meisten Körner; die mikroskopische Betrachtung dieser Körner zeigt nichts von flüssigem Inhalte, auch läßt sich durch kaltes Wasser aus den zerrissenen Körnchen nichts ausziehn. Das ganze Korn besteht also aus fester Substanz und enthält keine gummiartige Substanz, wie man dies eine Zeit lang annahm.

An den Stärkekörnern anderer Pflanzen ist der Nabelfleck nicht immer so deutlich wahrzunehmen, wie bei der Kartoffelstärke; oft gelingt dies erst nach dem Trocknen, wobei sich nämlich das Korn an gewissen Stellen stärker zusammenzieht, als an gewissen anderen, und die Oberfläche sinkt an der Stelle des Nabelfleckes sehr merklich ein. Besonders schön und deutlich giebt sich die symmetrische Lagerung der Stärketheilchen um den Nabel herum bei der mikroskopischen Betrachtung der Stärke im polarisirten Lichte (Fig. 640) zu erkennen, wenn man ein Rhomboeder von isländischem Doppelspath zwischen das Object und das Auge bringt. Man sieht dann ein schwarzes Kreuz, dessen Kreuzungspunkt auf den Nabel fällt; es ist dies eine analoge Erscheinung, wie sie sich unter denselben Verhältnissen an dünnen Platten von einachsigen Krystallen zeigt, die senkrecht auf diese Achse geschnitten sind. Fig. 640 zeigt dieselben Stärkekörner wie Fig. 637, aber im polarisirten Lichte gesehen.

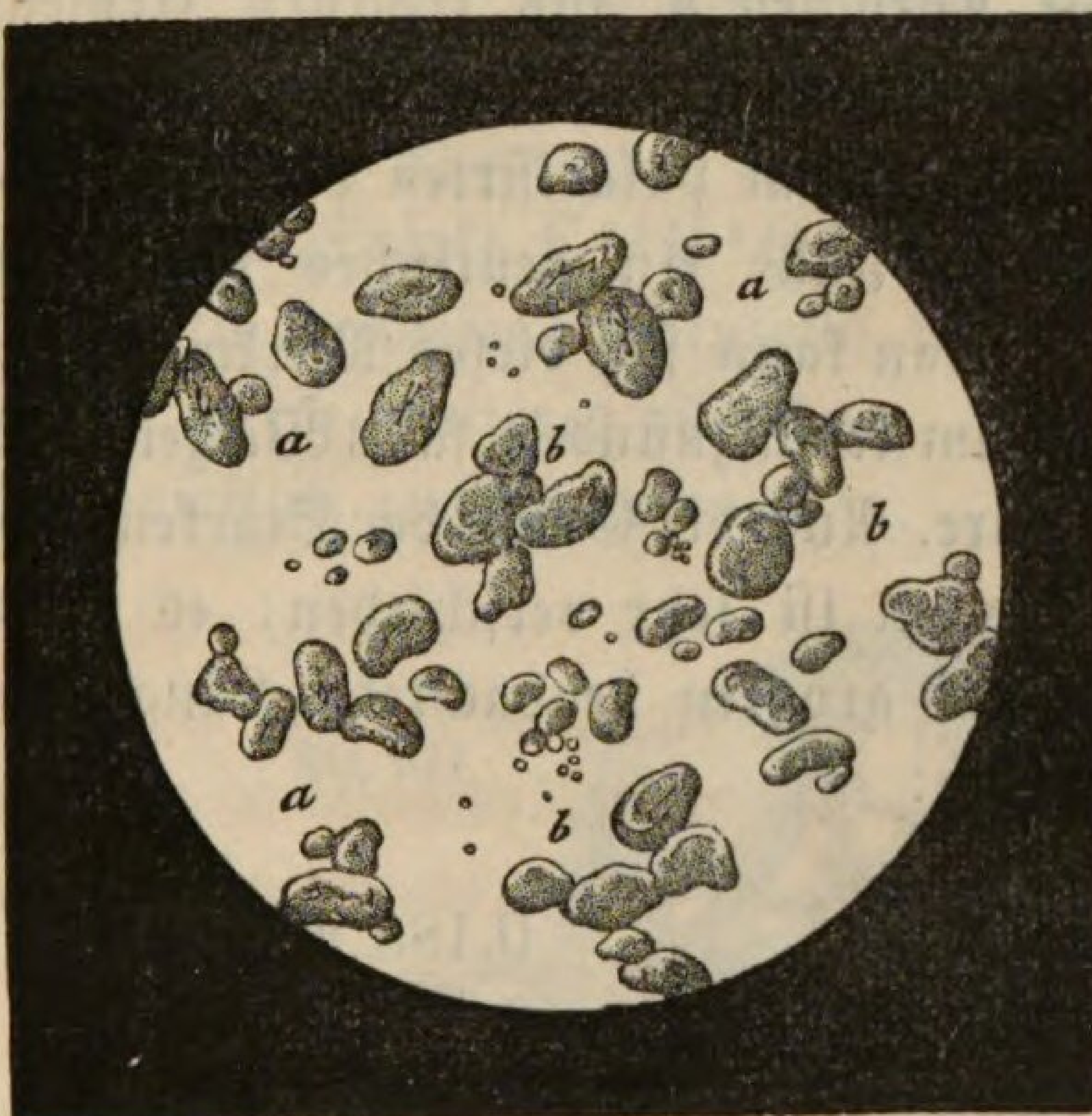


Fig. 642.

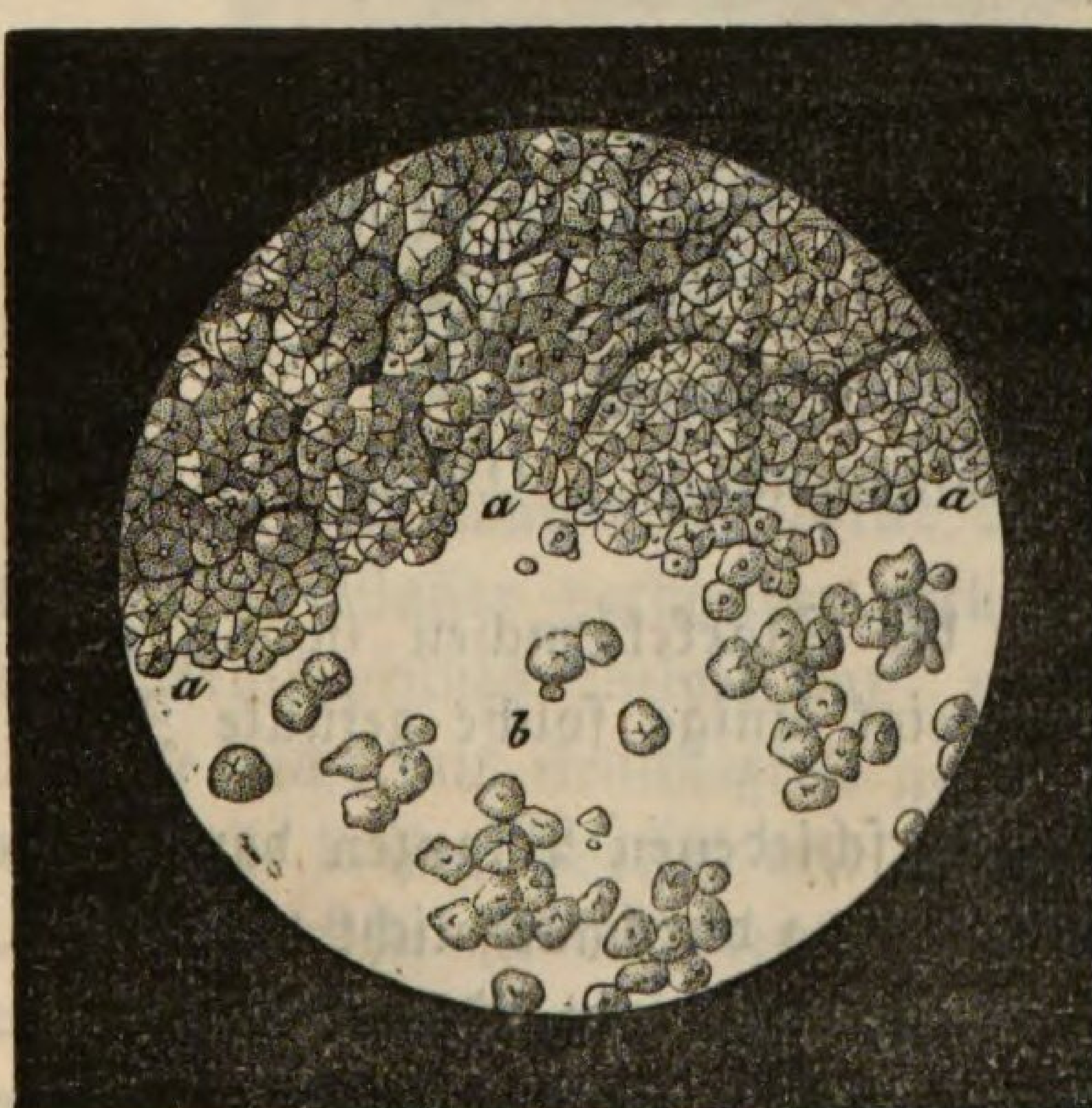


Fig. 643.

Die Stärkekörnchen aus verschiedenen Gewächsen haben meistens ein eigenthümliches Ansehn, was einem

geübten Auge oftmals gestattet, danach sogleich zu bestimmen, aus welcher Pflanze die Stärke gewonnen ist. An den in Figg. 637, 641, 642 und 643 dargestellten Stärkekörnern verschiedener Abstammung unter dem Mikroskope bei natürlichem Lichte gesehen, ist dieses leicht zu erkennen; Fig. 637 zeigt Stärkekörnchen aus Kartoffeln, Fig. 641 aus Waizen, Fig. 642 aus Erbsen (und zwar die Körnchen a aus trocknen Erbsen, die Körnchen b aus grünen Erbsen); Fig. 643 aus Mais. Noch leichter ist die Kartoffelstärke im polarisirten Lichte zu erkennen, da sie allein in diesem Falle ein deutliches schwarzes Kreuz darbietet (Fig. 640). Man kann sich dieses Merkmals der Kartoffelstärke sogar bedienen, um sie aufzufinden, falls Waizenmehl mit Kartoffelmehl verfälscht wäre. Auch die Größe der Stärkemehlkörner der verschiedenen Pflanzen ist sehr verschieden; es folgt hier eine Zusammenstellung der größten beobachteten Länge bei den Körnchen einiger Gewächse:

Stärkekörnchen	der Kartoffeln	0,185	Millimeter.
"	des Arrow-Root . . .	0,140	"
"	der Bohnen	0,075	"
"	des Sago	0,050	"
"	der Bataten	0,040	"
"	des Mais	0,025	"
"	der Hirse	0,010	"
"	der Pastinake	0,007	"
"	des Runkelrübensaamens	0,004	"
"	des Quinoasaamens . .	0,002	"

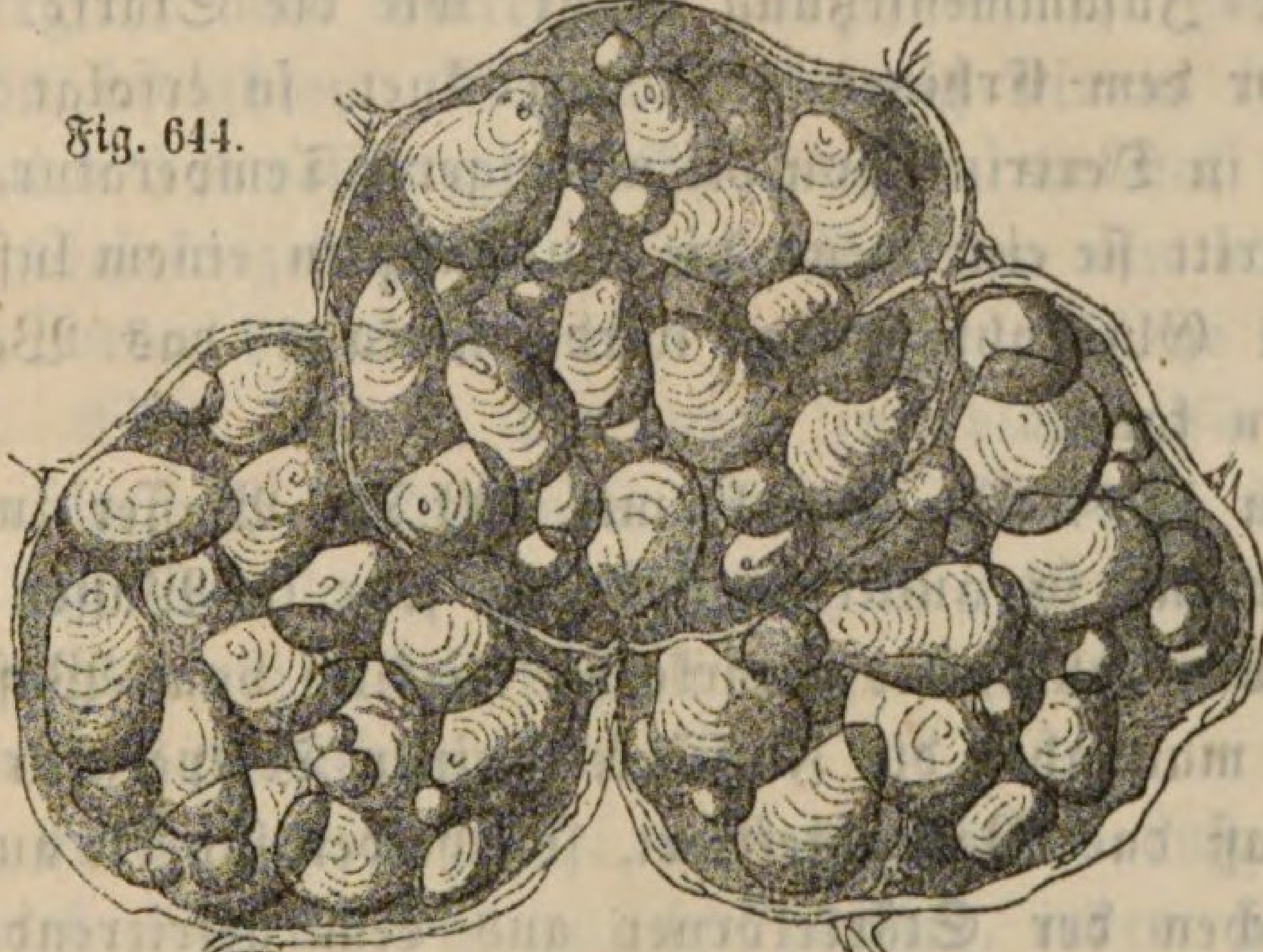
In der Kartoffel liegen die Stärkekörnchen in besondern Zellen angehäuft; Fig. 644 zeigt einige solche gefüllte Zellen.

§ 1283. Die aus den verschiedenen Pflanzen dargestellte Stärke ist in ihrer Zusammensetzung durchaus nicht verschieden, sondern sie ergiebt bei 140° im luftleeren Raume getrocknet, bei der Elementar-Analyse dieselben Bestandtheile, wie die **Cellulose, nämlich:**

Kohlenstoff	44,44
Wasserstoff	6,18
Sauerstoff	49,38
	100,00

Diese procentische Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{12}H^{10}O^{10}$; die Annahme, daß die Stärke, im luftleeren Raume bei 140° getrocknet, noch 1 Aeq. Sauerstoff und 1 Aeq. Wasserstoff in Form von Wasser enthalte, und daß die wahre Formel der Stärke $C^{12}H^{9}O^{9} + HO$ sei, ist bisher noch nicht hinlänglich bewiesen; jedenfalls kann die, wie oben, getrocknete Stärke durch weiteres Trocknen kein Wasser mehr verlieren, ohne wirklich zersetzt zu werden.

Fig. 644.



Die Stärke kann verschiedene Mengen von Wasser binden; mit 1 Aeq. Wasser verbunden stellt sie ein sehr bewegliches, stark hygroskopisches Pulver dar; nach langem Stehen an der Luft, die nicht mit Feuchtigkeit gesättigt ist, bindet die wasserfreie Stärke 2 Aeq. Wasser und nimmt dabei 11% an Gewicht zu. Man erhält sie mit demselben Wassergehalte, wenn man feuchtere Stärke unter der Luftpumpe bei gewöhnlicher Temperatur austrocknet. War sie länger einer feuchteren Luft ausgesetzt, so enthält sie dann 4 Aeq. Wasser oder 18% ihres Gewichtes; 100 Th. wasserfreie Stärke, $C^{12}H^{10}H^{10}$, nehmen also

in diesem Falle 22 Th. Wasser auf. Ist die Luft aber mit Feuchtigkeit gesättigt, so nehmen 100 Th. Stärke 56 Th. Wasser auf, so daß sie dann 36% ihres Gewichtes an Wasser enthält. Bei diesem Feuchtigkeitszustande hängen die Körner an einander und die Masse ballt sich beim Drucke zusammen. Die feuchte aus Kartoffeln frisch bereitete sogenannte grüne Stärke, von der man auf einer lockeren Gypsplatte das anhängende Wasser hat abziehen lassen, enthält 45% Wasser, was 8 Aeq. entspricht.

Wenn man die im luftleeren Raume getrocknete Stärke auf 200° erhitzt, so färbt sie sich bernsteingelb ohne Gewichtsverlust; dabei hat sie indessen eine wesentliche Verwandlung erlitten, indem aus der Stärke Dextrin gebildet ist, eine in kaltem Wasser sehr leicht lösliche Substanz, welche dieselbe Elementar-Zusammensetzung besitzt, wie die Stärke. Wird die Stärke vor dem Erhitzen nicht getrocknet, so erfolgt diese Umwandlung in Dextrin schon bei niedrigerer Temperatur, und noch schneller tritt sie ein, wenn die Substanz in einem luftdicht verschlossenen Glasrohr erhitzt wird, woraus das Wasser nicht verdampfen kann.

Wenn 1—2 Th. Stärke mit 100 Th. Wasser zum Kochen erhitzt werden, so quillt dieselbe so sehr in Wasser auf, daß man glauben sollte, die Stärke sei wirklich vom Wasser aufgelöst; setzt man aber die Flüssigkeit einer Temperatur unter 0° aus, so daß das Wasser gefriert, so scheiden sich die aufgequollenen Häutchen der Stärkekörner aus dem gefrierenden Wasser als die ursprünglichen Häutchen in fester Form ab, die man aus dem wieder aufgethauten Wasser leicht abscheiden kann. Wenn man Stärke in ihrem 12—15fachen Gewichte von Wasser vertheilt und damit langsam erwärmt, so quillt ein Theil der Körnchen, wahrscheinlich die jüngsten, schon bei 60° stark auf, schneller erfolgt dieses Aufquellen und Zergehen bei höherer Temperatur; gegen 100° sind alle Körnchen entfaltet und so stark in dem Wasser aufgequollen, daß sie vom Wasser durchdrungen, den ganzen Raum der Flüssigkeit erfüllen und eine gleichförmige schleimig gallertartige Masse, den bekannten Kleister, bilden. Das Aufquellen der Stärke erfolgt schon

in der Kälte, wenn man dem Wasser 1—2% Aetzkali oder Aetznatron zusetzt.

Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure bewirken ebenfalls schon in der Kälte die Aufquellung und das Zergehen der Stärkekörnchen; diese Wirkung tritt sehr rasch ein, wenn die Säure mindestens 0,2 wasserfreie Säure enthält; mit der Zeit erfolgt sie auch bei sehr verdünnten Säuren. Wird Stärke mit diesen verdünnten Säuren bei 100° behandelt, so zergeht sie sehr schnell, verwandelt sich zuerst in Dextrin und darauf in eine Zuckerart, nämlich in Glykose, die mit dem Traubenzucker übereinkommt; das Dextrin dreht die Polarisationsebene nach rechts, die Glykose nach links; wir werden später auf diesen merkwürdigen Proceß zurückkommen.

Uebergießt man Stärke mit Jodwasser, so färbt sich dieselbe schön indigblau. Dieselbe Färbung nimmt der Stärkekleister durch Jodwasser an, selbst Wasser, welches einige Zeit lang mit Stärke gekocht ist. Diese Reaktion nimmt mehr und mehr ab, wenn die Stärke auf irgend eine Weise in Dextrin übergeht. Wird Stärke, die durch Jod blau gefärbt ist, mit Wasser erhitzt, so verschwindet bei 66° die blaue Farbe vollständig; läßt man dann aber erkalten, so erscheint die Färbung wieder, wenn auch etwas schwächer als vorher, weil beim Erhitzen etwas Jod verdampft.

Die durch Jod gebläute und in Wasser aufgeschwemmte Stärke wird auch im Sonnenlichte farblos, indem sich aus dem Jod Jodsäure und Jodwasserstoffsäure bilden, von denen die Stärke nicht gebläut wird. Sobald aus diesen Säuren aber durch ein paar Tropfen Chlorwasser das Jod wieder abgeschieden wird, so erscheint die blaue Farbe wieder. Alkalien entfärben die blaue Jodfarbe ebenfalls, indem sich die Alkalimetalle mit dem Jod verbinden, auf Zusatz von etwas Salpetersäure erscheint dann die Farbe wieder.

Essigsäure äußert keine chemische Wirkung auf die Stärke; eben so wenig Ammoniak.

Rauchende Salpetersäure bildet in der Kälte mit der Stärke eine in Wasser unlösliche Verbindung, das Xyloidin, was

man als aus gleichen Aequivalenten Salpetersäure und Stärke zusammengesetzt betrachtet. In der Hitze wird die Stärke schon von schwächerer Salpetersäure in Oxalsäure verwandelt.

Wenn man Stärke mit concentrirter Kalilauge zusammenreibt, so erhält man eine in kaltem Wasser lösliche Verbindung. Versetzt man diese Flüssigkeit mit einem löslichen Kalk= oder Barytsalze, so werden Verbindungen von Kalk oder Baryt mit Stärke gefüllt. Behandelt man diese Niederschläge mit verdünnten Säuren, so wird die Stärke wieder abgeschieden, mit ihrer charakteristischen Eigenschaft, von Jod gebläut zu werden.

Chlor greift bei Gegenwart von Wasser die Stärke kräftig an, die Endprodukte dieser Einwirkung sind Kohlensäure und Wasser; Auflösungen von unterchlorigsauren Salzen wirken bei 100° ebenso.

Die Cellulose, welche dieselben Bestandtheile wie die Stärke enthält, wird durch Jod nicht gebläut; diese Reaktion giebt ein Mittel ab, um bei mikroskopisch anatomischen Untersuchungen in einem Pflanzengewebe Stärke und Cellulose zu unterscheiden. Wenn man indessen die Cellulose einige Zeit mit Schwefelsäure in Berührung gelassen hat, so wird sie darauf von Jod blau gefärbt.

§ 1284. Um aus Kartoffeln Stärke zn bereiten, werden diese zuerst auf einer Reibmaschine in Brei verwandelt, der dann auf einem Siebe durch einen feinen Wasserstrahl ausgewaschen wird; mit dem Wasser fließen die Stärkekörner durch das Sieb in Bottiche ab, worin sich die Stärke mit etwas Cellulose gemengt absetzt; durch ein neues Abschlämmen wird sie hievon befreit. Während sich nämlich die rundkörnige Stärke bald größtentheils zu Boden setzt, bleibt die häutige Cellulose länger aufgeschwemmt und sammelt sich an der Oberfläche des Absatzes.

Auf ganz ähnliche Weise wird aus dem Waizen die Stärke abgeschieden, wie dies schon oben (§ 1280) bei der Darstellung des Klebers beschrieben ist. Wenn man Mehl mit Wasser benetzt an der Luft stehen läßt, so geht es bald in Fäulniß über, die aber anfangs nur die Proteinstoffe des Mehls ergreift und in lösliche Stoffe verwandelt, so daß der Teig, wenn er nach

einiger Zeit mit vielem Wasser ausgewaschen wird, nur Stärke hinterläßt, der etwas Cellulose beigemengt ist. Diese Reinigung der Stärke von beigemengten Proteinstoffen durch Fäulniß wird noch rascher vollendet, wenn das Mehl mit dem Stärkewasser von der vorigen Arbeit übergossen wird.

Statt den Kleber nach dieser alten Methode der Waizen-Stärkefabrikation durch Fäulniß theilweise zu zerstören und für Menschen gänzlich ungenießbar zu machen, scheidet man jetzt die Waizenstärke nur theilweise und rein aus dem Mehle ab und benutzt das zurückbleibende sehr kleberreiche Mehl zur Fabrikation von Macaroni, Nudeln und ähnlichen werthvollen Nahrungsmitteln.

Inulin, $C^{12}H^{10}O^{10}$.

§ 1285. Die fleischigen Wurzeln von vielen Pflanzen aus der Familie der Compositen (**Inula Helenium, Dahlia Georgina,** Cichorium **Intybus, Leontodon Taraxacum, Helianthus tuberosus** u. a.) enthalten Inulin, eine Substanz, die dieselben Elementarbestandtheile enthält, wie die Stärke, aber nicht wie diese ein Drehungsvermögen nach rechts, sondern nach links besitzt. Um es darzustellen, muß man die zerriebenen Wurzeln von einer der oben genannten Pflanzen mit kochendem Wasser ausziehn; den mit Eiweiß geklärten Auszug verdampft man etwas; beim Erkalten scheidet sich das Inulin als ein weißes Pulver aus. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, aber leicht löslich in kochendem Wasser. Bei länger fortgesetztem Kochen mit Wasser wird das Inulin endlich in Zucker verwandelt. Das Inulin löst sich leicht in Säuren; damit gekocht geht es sehr leicht in Zucker über, ohne daß sich das Drehungsvermögen nach links änderte. Beim Sieden mit Salpetersäure giebt es Oxalsäure als Endprodukt; die hiebei zuerst auftretenden Zersetzungsprodukte sind noch nicht näher untersucht.

Lichenin, $C^{12}H^{10}O^{10}$.

§ 1286. Wie in den Wurzeln der Compositen statt der Stärke sehr vielfach das Inulin auftritt, so scheint in den Flechten

statt der Stärke das Lichenin aufzutreten; dieser Stoff ist in seiner Zusammensetzung der Stärke ganz gleich, in seinem Verhalten aber abweichend. Zu seiner Darstellung bedient man sich am besten des isländischen Mooses (Cetraria islandica); zuerst wird das zerschnittene Moos 24 Stunden lang mit seinem 20fachen Gewichte kaltem Wasser, dem ein wenig kohlensaures Natron zugesetzt ist, ausgezogen, und dies wiederholt mit neuem Wasser, bis das Wasser nicht mehr bitter wird. Man läßt die Flechte dann mit ihrem 10fachen Gewichte Wasser kochen, preßt kochend durch ein Tuch aus; beim Erkalten gesteht der Auszug zu einer Gallerte; diese wird getrocknet und hinterläßt dann eine harte, spröde, durchsichtige und in siedendem Wasser lösliche Substanz. Durch Alkohol läßt sich das Lichenin aus dieser Lösung fällen. Durch langes Kochen verliert eine Lösung von Lichenin die Eigenschaft beim Erkalten zu erstarren, weil es dabei in eine gummiartige Substanz verwandelt wird. Das Lichenin ist in Säuren leicht löslich; wird es damit gekocht, so verwandelt es sich in Zucker; etwas verdünnte Salpetersäure giebt, damit erhitzt, Oxalsäure.

Die Lichenin-Gallerte wird von Jod blau gefärbt.

Gummi, $C^{12}H^{10}O^{10}$.

§ 1187. Unter den gummiartigen Stoffen im engeren Sinne begreifen wir gewisse Substanzen, die meistens freiwillig aus gewissen Gewächsen ausfließen und an der Luft fest werden; sie haben dieselbe Elementar-Zusammensetzung, wie die Stärke, nur in ihrem chemischen Verhalten sind sie davon wesentlich verschieden. Cellulose, Stärke, Inulin und Lichenin geben mit kochender Salpetersäure behandelt Oxalsäure; die Gummiarten liefern aber bei dieser Behandlung neben Oxalsäure noch Schleimsäure.

Man kann drei Arten von Gummi unterscheiden:

1) das arabische Gummi oder das Arabin;

2) das Gummi unserer cultivirten Prunus-Arten (der Kirsch- und Pflaumenbäume) oder das Cerasin;

3) das Traganth-Gummi, dessen Hauptbestandtheil den Namen Bassorin erhalten hat.

Das arabische Gummi schwitzt als zähe Lösung aus gewissen Arten der Gattung Acacia; es trocknet am Stamm zu festen Massen aus; die größte Menge desselben kommt vom Senegal zu uns. Es bildet kleine rundliche Massen, mit muschlig-glasigem Bruche, von süßlich fadem Geschmacke. In Wasser ist es in jedem Verhältnisse löslich und bildet damit eine eigenthümlich schleimige Flüssigkeit, von der man die Bezeichnung „gummiartige Consistenz" für andere Flüssigkeiten entlehnt hat. In kaltem Wasser erfolgt die Lösung langsam, in heißem Wasser schnell. Beim Verdunsten verdickt sich die Lösung mehr und mehr, endlich bleibt eine durchsichtige schwach gelblich glänzende Masse zurück, ohne alle Spur von Krystallisation.

Auch das reinste arabische Gummi des Handels hat eine schwach gelbliche Färbung, leitet man aber einen Strom von Chlorgas durch die siedende Lösung und trocknet von neuem ein, so erhält man das Gummi förmlich farblos. Das arabische Gummi ist unlöslich in Alkohol und Aether; es wird deshalb aus seinen wässrigen Lösungen durch Alkohol gefällt; hierin ist ein Mittel geboten, um Gummi bei Pflanzenanalysen vom Zucker zu trennen, der sich leicht in schwachem Weingeist auflöst. Das arabische Gummi besitzt in Wasser gelöst ein Drehungsvermögen nach links.

Das bei 130° im luftleeren Raume getrocknete arabische Gummi besitzt dieselbe Elementar-Zusammensetzung, wie die unter gleichen Verhältnissen getrocknete Stärke; seine Formel ist also $C^{12}H^{10}O^{10}$ oder ein Vielfaches davon. Aetzkali bringt in einer concentrirten Gummilösung einen starken Niederschlag hervor; eine verdünnte Lösung wird dadurch nicht gefällt, setzt man dann aber Alkohol hinzu, so fällt eine Verbindung von Arabin mit Kali nieder. Basisch essigsaures Bleioxyd giebt mit Gummilösungen einen weißen Niederschlag von der Formel $PbO.C^{12}H^{10}O^{10}$. In diesen Verbindungen tritt also das Arabin als Säure auf.

Läßt man eine Gummilösung in der Kälte mit Schwefelsäure in Berührung, so geht das Drehungsvermögen der Flüssigkeit langsam von links nach rechts. In der Wärme erfolgt diese Umwandlung noch rascher und wenn man zum Kochen erhitzt, so verwandelt sich endlich alles Gummi in gährungsfähigen, rechts drehenden Zucker.

Aus Kirschbäumen, Pflaumenbäumen und anderen Prunus-Arten sieht man häufig eine dickschleimige Substanz ausschwitzen, die nach dem Austrocknen an der Luft das bekannte Kirschgummi oder rohe Cerasin darstellt. Man darf diese Masse aber wohl nicht als einen einfachen Pflanzenstoff betrachten, sondern wahrscheinlich sind darin zwei sehr ähnliche Stoffe gemengt vorhanden; durch langes Kochen mit Wasser löst sich eine wesentliche Menge davon auf, die sich dann ganz wie Arabin verhält; in kaltem Wasser quillt das Kirschgummi aber nur langsam auf, ohne sich wirklich zu lösen.

Das Tragantgummi quillt aus verschiedenen Astralagus-Arten, die hauptsächlich im Oriente angebaut werden. Es schwitzt als eine sehr dicke, klebrige Masse aus, die an der Luft rasch zu gekrümmten und gekräuselten Streifen und Plättchen erhärtet. Es ist auch als ein Gemenge von verschiedenen Pflanzenstoffen anzusehen; den darin vorherrschenden Bestandtheil hat man B a s s o r i n genannt. Dieses löst sich in Wasser selbst beim Kochen nicht auf, sondern quillt darin nur sehr stark auf, so daß eine geringe Menge desselben eine große Menge von Wasser schleimig macht. In Alkalien ist es leicht löslich; von verdünnter Schwefelsäure wird es beim Sieden rasch in Traubenzucker verwandelt.

Cerasin und Bassorin geben beim Kochen mit Salpetersäure ein Gemenge von Oxalsäure und Schleimsäure. Diese Bildung von Schleimsäure, die leicht nachweisbar ist, weil sie in kaltem Wasser unlöslich ist, bietet ein sehr gutes Unterscheidungsmittel der Gummiarten — Arabin, Cerasin und Bassorin — von den ebenso zusammengesetzten Stärkearten — Stärke, Inulin und Lichenin — dar.

Von Jod werden die reinen Gummiarten nicht gefärbt; die

blaue Färbung, die das Tragantgummi oft von Jod annimmt, rührt nur von etwas beigemengter Stärke her.

Pflanzenschleim.

§ 1288. Aus manchen Pflanzensaamen, wie z. B. aus Quittensaamen, Flohsaamen und Leinsaamen, aus einigen Blättern Stengeln und Wurzeln, wie z. B. aus denen der Malve (Malva sylvestris), des Eibisch (Athaea officinalis), des Borretsch Borago officinalis), der Beinwelle (Symphytum officinale) u. v. a. erhält man nach dem Ausziehen mit kaltem und noch rascher mit siedendem Wasser schleimige, fadenziehende Flüssigkeiten, aus denen Alkohol gallertartige Niederschläge fällt. Man umfaßt alle diese Stoffe unter dem Collectivnamen: Pflanzenschleim, obgleich sie in Betreff ihrer wirklichen Löslichkeit oder Unlöslichkeit in Wasser einige Unterschiede darbieten. In ihrer Elementar=Zusammensetzung kommen sie mit den Stärke= und Gummi=Arten überein.

Die Zuckerarten.

§ 1289. Unter den Zuckerarten begreift man mehrere in Wasser lösliche Stoffe von süßem Geschmacke, die sich in Berührung mit gewissen stickstoffhaltigen Stoffen, den sogenannten Fermenten, in Alkohol und Kohlensäure zersetzen. Die Zuckerarten erscheinen sehr häufig als Produkte des Stoffwechsels in vegetabilischen Organismen. Man kennt drei Arten davon:

1) Rohrzucker;
2) Traubenzucker;
3) Unkrystallisirbarer Fruchtzucker.

Während der erste völlig festbestimmt dasteht, dürften weitere Untersuchungen über die jetzt zur zweiten und dritten Art gezählten Stoffe wohl noch eine weitere Unterabtheilung nothwendig machen. Als eine analoge Bildung der normalen Thätigkeit des thierischen Organismus reiht sich an diese Zuckerarten der Milchzucker, krystallisirbar, gährungsfähig und

ähnlich zusammengesetzt, wie die obigen; als Produkt des animalischen Lebens wird er aber erst später in der Zoochemie näher betrachtet werden. Alle Zuckerarten enthalten, wie Cellulose, Stärke, Gummi und Schleim, Wasserstoff und Sauerstoff gerade in dem Verhältnisse, wie sie im Wasser mit einander verbunden sind (1 : 8), weshalb man sie oft wie alle eben genannten Stoffe, als Kohlenhydrate bezeichnet.

Rohrzucker, $C^{12}H^{11}O^{11}$.

§ 1290. Der Rohrzucker kommt gelöst in den Säften zahlreicher Pflanzen vor; man kann sagen, daß er sich in allen Pflanzen findet, deren Saft nicht sauer ist, denn die Säuren wirken sehr kräftig auf den Rohrzucker und verwandeln ihn in Traubenzucker. Vorzüglich reich an Rohrzucker ist das Zuckerrohr oder der Schaft von Saccharum officinarum, der Maisstengel oder der Schaft von Zea Mais; dann der im Stamme der Birke herabsteigende Saft, so wie der im Stamm verschiedener Ahorn-Arten (Acer saccharinum, A. Negundo u. a.) aufsteigende Saft; ferner enthalten mehrere Wurzeln, wie z. B die Runkelrüben, Beta Cicla, Mohrrüben, Daucus Carota, und die Steckrübe, Brassica Napus, viel Rohrzucker; endlich auch manche Früchte, wie Kürbisse und Melonen, Ananas u. a. Die größte Menge von Rohrzucker wird in den tropischen Ländern aus dem Zuckerrohr gewonnen, und demnächst in der gemäßigten Zone aus der Runkelrübe; viel geringer ist die Zuckerproduktion aus dem Schafte des Zuckerahorns in Nord-Amerika.

Der Rohrzucker kommt im Handel schon fast völlig rein vor, theils in großen farblosen und durchsichtigen Krystallen als Kandiszucker, theils in kleinen verwachsenen Krystallen, als Hutzucker. Er ist dann ganz geruchlos, von reinem, stark süßen Geschmack; seine Dichtigkeit ist nahe zu 1,60. Zur Lösung bedarf er ⅓ seines Gewichtes an kaltem Wasser und noch weniger kochendes Wasser. Aus seiner Lösung schießt er bei langsamen Verdunsten in schönen Krystallen an; er löst sich in 80 Theilen

absolutem siedenden Alkohol; aber beim Erkalten setzt sich daraus die größte Menge des gelösten wieder ab; in kaltem absoluten Alkohol ist er so gut wie unlöslich. Viel leichter löst sich der Zucker in etwas wasserhaltigem Alkohol; 4 Th. Alkohol von 83° genügen schon zur Lösung. Geschmolzener oder aufgelöster Rohrzucker lenkt die Polarisationsebene stark nach rechts ab.

Wird der Rohrzucker über 160° erhitzt, so schmilzt er zu einer zähen dicklichen Flüssigkeit, die zu einer durchsichtigen Masse von glasigem Bruche erstarrt, bekannt unter dem Namen Gerstenzucker. Wird dieser durchsichtige und glasige Zucker einige Zeit an der Luft gelassen, so trübt er sich und allmählig beginnt die Krystallisation in der festen Masse von der Oberfläche aus, so daß endlich das ganze matt und undurchsichtig wird. Wird der Zucker einige Zeit bei 180° geschmolzen, so verliert er die Eigenschaft aus seiner wässrigen Lösung zu krystallisiren. Seine Zusammensetzung ist dann wesentlich geändert.

Die Zusammensetzung des krystallisirten Rohrzuckers, so wie die des bei 160° geschmolzenen, entspricht der Formel $C^{12}H^{11}O^{11}$.

Wenn man Rohrzucker auf 210—220° erhitzt, so verliert er 2 Aeq. Wasser und es bleibt eine schwarze Substanz, Caramel, zurück, dessen Elementar-Zusammensetzung der Formel $C^{12}H^{9}O^{9}$ entspricht. Diese Substanz ist an der Luft zerfließlich, hat keinen Zuckergeschmack mehr, ist nicht mehr gährungsfähig und löst sich sehr leicht in Wasser mit dunkelbrauner Farbe. Sie verhält sich wie eine schwache Säure, löst sich leicht in Alkalien und giebt mit Baryt und Bleioxyd schwarze Niederschläge.

Wird der Caramel noch stärker erhitzt, so verliert er noch mehr Wasser und es bleibt eine schwarze unlösliche Substanz zurück. Bei noch stärkerer Erhitzung entwickeln sich saure Produkte, brennbare Gase und es bleibt eine schwarze glänzende aufgeblähte Kohle zurück.

Durch Reibung oder Stoß wird der Zucker im Dunkeln leuchtend; der geriebene Zucker nimmt einen schwachen Geschmack nach verbranntem Zucker an; dies rührt daher, daß sich an der

stark geriebenen Stelle die Temperatur hinlänglich stark erhöht, so daß sich etwas Caramel bilden kann.

Wenn man eine Lösung von Rohrzucker lange Zeit kochen läßt, so erleidet dieser Umwandlungen, die man leicht durch die Untersuchung der Lösung im polarisirten Lichte verfolgen kann. Er verliert hiebei zuerst seine Krystallisirbarkeit und gleicht dann sehr dem Zucker, welcher einige Zeit bei 180° geschmolzen ist. Die Anwesenheit einer kleinen Menge von Alkali hemmt diese Veränderung sehr wirksam.

Mineralsäuren, selbst in sehr verdünntem Zustande, wie auch die meisten organischen Säuren verändern den Rohrzucker und bewirken, wie vorher, daß der Zucker beim Verdampfen nicht mehr krystallisirt und dazu ein Drehungsvermögen nach links annimmt. Dieser durch Säuren verwandelte Zucker hat viele Aehnlichkeit mit dem Fruchtzucker. Die Säuren, welche diese Umwandlung des Zuckers bewirken, erleiden dabei gar keine Veränderung und finden sich vollständig in der Flüssigkeit wieder. Mineralsäuren bewirken diese Umwandlung schon in der Kälte, aber viel rascher bei erhöhter Temperatur.

§ 1291. Der Rohrzucker verbindet sich mit den Basen und bildet mit einigen sogar krystallisirbare Saccharate. Wenn man eine concentrirte siedende Zuckerlösung mit gesättigtem Barytwasser versetzt, so scheidet sich beim Erkalten eine krystallinische Masse von Rohrzucker-Baryt aus, von der Formel

$$BaO + C^{12}H^{11}O^{11}.$$

Dies Salz erträgt eine Temperatur von 200°, ohne sich zu zersetzen und Wasser zu verlieren. Durch Kohlensäure wird es unter Fällung von kohlensaurem Baryt leicht zersetzt, während Rohrzucker in die Lösung übergeht.

Mit Kalk läßt sich der Rohrzucker in zwei Verhältnissen verbinden. Die erste erhält man, wenn man eine Zuckerlösung auf überschüssigen gelöschten Kalk gießt: es bildet sich eine Verbindung, die in der Kälte sehr leicht löslich ist und abfiltrirt wird. Wenn man die Lösung zum Sieden erhitzt, so fällt die Verbindung größtentheils nieder, weil sie merkwürdiger Weise

in der Kälte viel leichter löslich ist, als in der Wärme. Man kann sie selbst mit kochendem Wasser auswaschen und in kaltem Wasser wieder auflösen. Dieser bei 100° getrocknete Rohrzucker-Kalk hat die Formel:

$$3CaO.2(C^{12}H^{11}O^{11}).$$

Trägt man dagegen Kalkhydrat in kleinen Portionen in eine concentrirte Zuckerlösung ein, bis das zuletzt Eingetragene sich nicht mehr auflöst und setzt man zu der klar abgegossenen Flüssigkeit dann Alkohol von 85°, so entsteht ein Niederschlag von Rohrzucker-Kalk von der Formel:

$$CaO.C^{12}H^{11}O^{11}.$$

Die Auflösungen beider Verbindungen reagiren stark alkalisch; sie ziehen an der Luft rasch Kohlensäure an und aus der Lösung setzen sich kleine durchsichtige Krystalle von kohlensaurem Kalk ab, von ganz ähnlicher Form wie die natürlichen Kalkspathkrystalle.

Läßt man sehr fein zertheiltes Bleioxyd mit überschüssiger concentrirter Zuckerlösung in Berührung, so bildet sich ein unlösliches Rohrzucker-Bleioxyd; etwas Bleioxyd bleibt in der Flüssigkeit gelöst. Dieselbe unlösliche Verbindung entsteht, wenn man eine Zuckerlösung mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, wodurch kein Niederschlag gebildet wird und darauf mit Ammoniak, wodurch das Rohrzuckerbleioxyd gefällt wird; läßt man den Niederschlag in der Flüssigkeit einige Zeit an einem warmen Orte digeriren, so nimmt er ein krystallinisches Ansehn an; im luftleeren Raume getrocknet, entspricht dieses Zucker-Bleioxyd der Formel:

$$2PbO.C^{12}H^{10}O^{10}.$$

Erhitzt man es bis auf 160°, so verliert es 1 Aeq. Wasser und seine Formel wird $2PbO.C^{12}H^{9}O^{9}$. In beiden Trockenheitszuständen giebt das Rohrzucker-Bleioxyd nach der Zersetzung mit Schwefelwasserstoffgas eine süße Flüssigkeit, woraus beim Verdunsten Rohrzucker krystallisirt. Folglich hat der

Zucker keine bleibende Verwandlung erlitten, als ihm die 2 Aeq. Wasser entzogen wurden, und man kann mit Recht für den wasserfreien Rohrzucker die Formel annehmen:

$$C^{12}H^{9}O^{9}.$$

Der krystallisirte Rohrzucker ist dann:

$$C^{12}H^{9}O^{9}.2HO;$$

und die Formeln der Rohrzucker-Verbindungen sind:

$$C^{12}H^{9}O^{9}.\ BaO+2HO,$$
$$C^{12}H^{9}O^{9}.\ CaO+2HO,$$
$$2(C^{12}H^{9}O^{9}).3CaO+4HO.$$

Wenn man eine concentrirte Lösung von 1 Th. Chlornatrium mit 4 Th. Rohrzucker verdunsten läßt, so krystallisirt zuerst etwas Kandiszucker, aber aus der Mutterlauge scheiden sich Krystalle von süß salzigem Geschmacke ab; diese zerfließliche Verbindung entspricht der Formel:

$$NaCl.2(C^{12}H^{11}O^{11}).$$

Chlorkalium und Chlorammonium geben ähnliche Verbindungen wie das Kochsalz. In der Form von solchen Verbindungen geht in den Runkelrübenzuckerfabriken oft viel Zucker verloren, wenn die Rüben viel Kochsalz enthalten, wie dies häufig bei der in der Nähe der Seeküste gezogenen der Fall ist. Da diese Verbindungen zerfließlich sind, so bleiben sie in der Mutterlauge oder Melasse.

Wenn die Auflösungen mancher Metalloxyde Zucker enthalten, so werden die Oxyde durch Kali nicht mehr gefällt; dies ist besonders bei den Kupferoxydsalzen zu bemerken; diese Erscheinung erklärt sich leicht, wenn man bedenkt, daß die Hydrate von Eisenoxyd und Kupferoxyd in einer mit Kali versetzten Zuckerlösung leicht löslich sind.

Concentrirte Schwefelsäure schwärzt den Rohrzucker und giebt damit sehr verwickelte Produkte; die Wirkung der verdünnten Säure ist schon oben (§ 1290) beschrieben. Die Salpetersäure mit 1 Aeq. basischem Wasser erzeugt mit dem Rohrzucker

eine unlösliche, sehr brennbare Verbindung, sehr ähnlich der oben beschriebenen analogen Verbindung aus Stärke. Die gewöhnliche käufliche Salpetersäure, die gegen 4 Aeq. Wasser enthält, greift in der Wärme den Zucker heftig an, und verwandelt ihn in eine zerfließliche Säure, Zuckersäure, $HO.C^6H^4O^7$; bei längerer Einwirkung der Salpetersäure entsteht viel Oxalsäure und bei fernerem Kochen entweicht Kohlensäure.

Der Zucker wirkt auf viele Metallsalze als ein kräftiges Reductionsmittel, wenn deren Lösungen mit Zucker gekocht werden. So wird bei dieser Behandlung das Kupferoxyd aus dem essigsauren Salze zu Oxydul, aus dem schwefelsauren und salpetersauren Salze zu Metall reducirt; aus salpetersaurem Silberoxyd wird dadurch metallisches Silber reducirt; aus dem Zucker entstehen hiebei verschiedene Oxydationsprodukte, wie Ameisensäure, Kohlensäure u. m. a.

Wenn man 1 Th. Rohrzucker innig gemengt mit 8 Th. Aetzkalk in einer Glasretorte destillirt, die davon kaum bis zur Hälfte gefüllt wird, so sieht man, wie sich das Gemenge bei einer gewissen Temperatur stark aufbläht; unter heftiger Gasentwickelung verdichtet sich in der vorgelegten, gut abgekühlten Retorte eine ölige Flüssigkeit; wird diese mit Wasser geschüttelt, so löst das Wasser daraus Aceton, C^3H^3O, auf, was sich sehr reichlich bei der Destillation essigsaurer Salze bildet. Das in Wasser unlösliche, darauf schwimmende Oel besteht fast nur aus Glyceroxyd, C^4H^5O, welches bei 84° siedet.

Zucker der sauren Früchte, $C^{12}H^{12}O^{12}$.

§ 1292. Die zweite im Pflanzenreich vorkommende Art von Zucker, der sogenannte unkrystallisirbare Zucker oder Fruchtzucker hat die Eigenschaft, die Polarisationsebene nach links zu drehen; dieser Zucker findet sich nur in stark sauren Pflanzensäften wie in den Stachelbeeren, Kirschen, Pflaumen, Trauben u. s. w. Man erhält ihn im reinen Zustande, wenn man solche Pflanzensäfte zuerst mit Kreide neutralisirt, darauf den Saft durch Kochen mit Eiweiß klärt, und endlich die

filtrirte Flüssigkeit bei gelinder Wärme eindampft. Die so erhaltene Substanz erscheint nach dem Trocknen gummiartig; in Wasser ist sie leicht löslich, selbst in Alkohol von 33°; in absolutem Alkohol ist sie unlöslich. Mit Hefe in Berührung geht sie gleich in Gährung über und zerfällt in Alkohol und Kohlensäure. Dieser Zucker kommt auch in der Birke im aufsteigenden und im Ahorn im absteigenden Safte vor.

Rohrzucker verwandelt sich sehr leicht in diese Art von Zucker; man braucht nur seine verdünnten Lösungen mit verdünnten Säuren zu kochen; selbst schon in der Kälte bewirken Säuren diese Umwandlung: auch organische Säuren, wie Weinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure und Oxalsäure äußern die gleiche Wirkung, nur viel langsamer. Selbst durch die Berührung mit Hefe wird der Rohrzucker zuerst in diesen unkrystallisirbaren Zucker verwandelt, bevor er in Gährung übergeht. Man nimmt gewöhnlich an, daß der unkrystallisirbare Zucker in allen jenen sauren Früchten identisch sei, indessen haben wir bisher keine hinreichenden Stützpunkte, um zu entscheiden, ob dort stets dieselben oder verschiedene Zuckerarten vorkommen, und es ist sehr möglich, daß wir in der Folge mehrere verschiedene Fruchtzucker-Arten unterscheiden müssen.

Der im Wasserbade ausgetrocknete nach links drehende Zucker entspricht der Formel $C^{12}H^{12}O^{12}$.

Wenn man eine syrupdicke Auflösung von diesem Zucker lange Zeit sich selbst überläßt, so setzen sich endlich kleine Krystallkörner einer Zuckerart ab, der man den sehr ungeeigneten Namen von Traubenzucker beigelegt hat. Indessen ist dieser krystallinische Traubenzucker in seiner Zusammensetzung vom Fruchtzucker, woraus er entstanden ist, verschieden, denn er enthält 2 Aeq. Wasser mehr; die Formel dieses Traubenzuckers ist also $C^{12}H^{14}O^{14}$. Auch die Auflösung dieser Krystalle in Wasser ist von der des Fruchtzuckers in Wasser wesentlich verschieden; während in diesem Falle der unkrystallinische Fruchtzucker die Polarisationsebene nach links dreht, dreht der körnig krystallinische Traubenzucker, wie Rohrzuckerlösung nach rechts. Vom Rohrzucker unterscheidet sich dieser Traubenzucker nicht

nur durch seine Zusammensetzung und Krystallform, sondern auch durch die Intensität seines Drehungsvermögens und durch sein chemisches Verhalten: kocht man eine Rohrzckuerlösung mit verdünnten Säuren, so geht der Rohrzucker in links drehenden Fruchtzucker über, eine Traubenzuckerlösung erleidet aber hiebei gar keine Veränderung, und dreht fortwährend nach rechts.

Traubenzucker, $C^{12}H^{14}O^{14}$.

§ 1293. Wie wir eben gesehen haben, scheiden sich aus der links-drehenden syrupdicken Zuckerlösung, die man entweder aus sauren Früchten, oder durch Kochen von Rohrzucker mit verdünnten Säuren erhalten hat, mit der Zeit körnige Krystalle einer Zuckerart aus, die man Traubenzucker genannt hat. Aus dieser nämlichen Substanz besteht der weiße mehligstaubige Ueberzug mancher getrockneten Früchte, wie z. B. der der trocknen Weintrauben, Pflaumen u. v. a., im Innern dieser Früchte findet sich derselbe oft in krystallinischen Körnern. Wenn man das Mark dieser Früchte möglichst von diesen Körnchen befreit und darauf mit Wasser auszieht, so erhält man eine Lösung, die viel links drehenden Zucker enthält.

Im menschlichen Körper wird der Traubenzucker bei einer besondern Krankheit, die danach Diabetes mellitus genannt ist, in beträchtlicher Menge erzeugt und mit dem Urin entleert, der dann oft bisweilen bis 10% Zucker enthält, welcher in seinem chemischen Verhalten mit dem Traubenzucker übereinkommt.

Auch aus Stärke kann man durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, Sättigung der letztern mit Kreide und Abdampfen der klaren Lösung einen mit dem Traubenzucker gänzlich übereinstimmenden Zucker erhalten, den man Glykose genannt hat. Auch der körnige Zucker, der sich aus dem Honig absetzt, ist identisch mit dem Traubenzucker; endlich scheidet sich auch dieser Zucker häufig in krystallinischen Krusten aus eingemachten sauren Früchten aus, wo sich der zum Einmachen angewandte Rohrzucker durch Einwirkung der Säuren zuerst in links drehenden

unkrystallinischen Zucker und darauf mit der Zeit in rechts drehenden Traubenzucker verwandelt hat.

Der Traubenzucker krystallisirt stets viel schwieriger als der Rohrzucker und giebt stets nur sehr verworrene Krystallisationen; er ist in Wasser schwieriger löslich als Rohrzucker; denn er fordert sein 1½ faches Gewicht kaltes Wasser zur Lösung. Er schmeckt viel weniger intensiv süß, als Rohrzucker; man schätzt gewöhnlich, daß erst 2—3 Gewichtstheile Traubenzucker einer Flüssigkeit einen eben so süßen Geschmack ertheilen, wie 1 Th. Rohrzucker. In Alkohol ist der Traubenzucker dagegen etwas leichter löslich als Rohrzucker; 1 Th. Traubenzucker löst sich in 60 Th. siedendem absoluten Alkohol und in 5—6 Th. Alkohol von 83°. Seine Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab.

Die Zusammensetzung des krystallisirten Traubenzuckers entspricht der Formel: $C^{12}H^{14}O^{14}$.

Dieser Zucker erweicht bei 60°, bei 100° ist er vollständig geschmolzen; dabei verliert er 2 Aeq. Wasser; in diesem Zustande ist er ebenso zusammengesetzt wie der Fruchtzucker $C^{12}H^{12}O^{12}$, indessen dreht seine Lösung noch fortwährend nach rechts. Wenn man diesen Zucker in Wasser auflöst und verdunstet, so bleibt eine unkrystallinische, pechartige Masse zurück; läßt man die syrupdicke Lösung aber lange ruhig stehen; so setzen sich endlich körnige Krystalle von Traubenzucker ab. Wird dieser Zucker stärker erhitzt, so bräunt er sich und verwandelt sich in Caramel.

§ 1294. Mit Basen ist der Traubenzucker schwieriger zu verbinden als der Rohrzucker. Läßt man seine alkalisch gemachten Lösungen einige Zeit kochen, so bräunt sich die Flüssigkeit und riecht nach verbranntem Zucker; dabei sind aus dem Zucker saure Produkte entstanden, die sich mit dem Alkali verbinden. Wenn man Kalkhydrat in eine Traubenzuckerlösung einträgt, so wird dasselbe reichlich aufgelöst; die anfangs alkalische Lösung wird endlich neutral und Kohlensäure bewirkt dann keinen Niederschlag mehr. Der Traubenzucker ist dann in eine kräftige Säure verwandelt, nämlich in Glucinsäure, $HO.C^8H^5O^5$ die mit den meisten Basen auflösliche Salze bildet, so z. B.

ein Kalksalz von der Formel $CaO . 2 C^8 H^5 O^5 + HO$. Aus diesem Kalksalze läßt sich durch genaue Ausfällung des Kalks mit Oxalsäure und Verdampfen der filtrirten Lösung die Säure als eine weiße gummiartige, scharf saure, zerfließliche Masse erhalten. Aus der Auflösung des Kalksalzes wird durch basisch essigsaures Bleioxyd ein unlösliches glucinsaures Bleioxyd von der Formel $2 PbO . C^8 H^5 O^5$ gefällt. Wird dies Salz in Wasser aufgeschwemmt und mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, so erhält man auch eine Lösung von freier Glucinsäure.

Diese Säure bildet sich auch, wenn man eine Lösung von Rohrzucker oder von Traubenzucker lange Zeit mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure kochen läßt.

Wenn man eine Auflösung von Glucinsäure lange Zeit an der Luft kochen läßt, so färbt sich die Flüssigkeit braun und es bildet sich eine neue Säure, die Apoglucinsäure. Nach längerem Kochen sättigt man die Lösung mit Kreide, wodurch saurer glucinsaurer und apoglucinsaurer Kalk gebildet wird; man dampft wieder ein zur Syrupdicke und nimmt in Alkohol auf, der saure glucinsaure Kalk geht in Lösung über, der apoglucinsaure Kalk bleibt ungelöst zurück. Man löst dies letzte Salz wieder auf in Wasser und fällt darauf mit essigsaurem Bleioxyd apoglucinsaures Bleioxyd, welches abfiltrirt und in Wasser vertheilt wird; nach der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff erhält man aus der wässrigen Lösung durch Abdampfen die Apoglucinsäure als eine braune, nicht zerfließliche, leicht in Wasser, aber schwer in Alkohol lösliche Substanz, bei 120° getrocknet ist ihre Formel: $C^{18} H^{11} O^{10}$. Das apoglucinsaure Bleioxyd hat die Formel: $PbO . C^{18} H^9 O^8$. Diese Säure bildet sich auch beim Kochen der Auflösungen glucinsaurer Alkalien an der Luft.

Wenn man 1 Th. Traubenzucker, der bei 100° geschmolzen ist, nach und nach in kleinen Portionen mit 1½ concentrirter Schwefelsäure übergießt, dann wieder in Wasser aufnimmt und mit kohlensaurem Baryt sättigt, so scheidet sich zwar viel schwefelsaurer Baryt unlöslich aus, aber es bleibt doch in der Flüssigkeit ein auflösliches Barytsalz, nämlich zuckerschwefel=

saurer Baryt. Basisch essigsaures Bleioxyd fällt aus dieser Lösung zuckerschwefelsaures Bleioxyd; wenn dieses bei 170° getrocknet ist, so hat es die Formel: $4PbO.C^{24}H^{20}O^{20}SO^3$. Durch Zersetzung dieses Salzes mit Schwefelwasserstoff läßt sich zwar die Säure abscheiden, indessen ist sie so wenig beständig, daß schon geringe Erwärmung genügt, um sie zu zersetzen.

Mit Chlornatrium bildet der Traubenzucker eine ähnliche krystallisirte Verbindung wie der Rohrzucker; man erhält sie, wenn man 6 Th. Traubenzucker und 1 Th. Chlornatrium in Wasser löst und freiwillig verdunsten läßt; es scheiden sich gut ausgebildete Kystalle aus von der Formel:

$$NaCl + 2(C^{12}H^{12}O^{12}) + 2HO,$$

die im trocknen luftleeren Raume, wie beim Erwärmen 2 Aeq. Wasser verlieren und dabei zu Pulver zerfallen.

§ 1295. Eine siedende Auflösung von Traubenzucker reducirt sogleich rothes Kupferoxydul aus der blauen Lösung, die man erhält, wenn man die Auflösung eines Kupferoxydsalzes mit weinsaurem Kali und überschüssigem Kali versetzt. Diese Reaction ist vermöge der sehr intensiven Färbung dieser Kupferverbindungen äußerst empfindlich, so daß man dadurch noch höchst geringe Zuckermengen in einer Flüssigkeit entdecken kann. auch läßt sich der Rohrzucker dadurch sehr leicht vom Traubenzucker unterscheiden, weil der Rohrzucker erst nach längerem Kochen die Fällung von Kupferoxydul bewirkt, während der Traubenzucker dasselbe nach einiger Zeit schon in der Kälte hervorbringt.

Man hat deshalb dies Mittel vorgeschlagen, um den Gehalt einer Flüssigkeit an Traubenzucker quantitativ zu bestimmen, indem man die Menge von schwefelsaurem Kupferoxyd ermittelt, die durch eine gewisse Menge der zuckerhaltigen Flüssigkeit reducirt wird. Man bereitet sich dann zuerst eine Kupferlösung von bekanntem Gehalte auf folgende Weise: 40 Gr. reiner krystallisirter Kupfervitriol werden in 160 Gr. Wasser gelöst; andererseits löst man 160 Gr. neutrales weinsaures Kali in wenig

Wasser und setzt 600—700 Gr. kaustische Natronlauge von 1,12 specifischem Gewicht hinzu; das Ganze, nach und nach vermischt, wird mit Wasser auf 1154,4 C. C. bei 15° verdünnt.

100 C. C. dieser Flüssigkeit, die gerade soviel Kupferoxyd enthalten, daß 0,5 Gr. trockner Traubenzucker zur Reduktion nöthig ist, werden in einer Porzellan-Schaale zum Kochen erhitzt, während man allmählig aus einer Bürette die darin gemessene und enthaltene zuckerhaltige Flüssigkeit in die Kupferlösung gießt, so lange bis diese gerade völlig entfärbt ist. Diejenige Menge von Zuckerlösung, die man zur Reduktion des Kupfers nöthig hatte, enthält dann genau 0,5 Gramm Traubenzucker.

Dies Verfahren kann auch zur Bestimmung des Rohrzuckergehaltes in einer Flüssigkeit dienen; man muß dann nur den Rohrzucker vorher durch Kochen mit einer Säure in links drehenden Zucker verwandeln, der das Kupferoxyd ebensowohl reducirt, als Traubenzucker, und nach beendigter Verwandlung den Ueberschuß der Säure mit Kali sättigen.

Auch wenn Rohrzucker und Traubenzucker gemengt in einer Lösung vorhanden wären, könnte diese Bestimmungsweise dienen: man bestimmt zuerst, wie viel Kupferoxyd von der Lösung direkt reducirt wird; dies ergiebt die Menge des Traubenzuckers; darauf verwandelt man in einer zweiten Portion durch Kochen mit Schwefelsäure den Rohrzucker in links drehenden reducirenden Zucker, neutralisirt die freie Säure mit Kali und ermittelt nun mit der Kupferlösung, wieviel reducirender Zucker im Ganzen in der Lösung enthalten ist; nach Abzug der zuerst gefundenen Menge von Traubenzucker von der zuletzt gefundenen Gesammtmenge ergiebt sich aus der Differenz die Menge des Rohrzuckers *).

---

*) Wenn in einer Rohrzuckerlösung kein anderer Stoff enthalten ist, der die Polarisationsebene ablenkt, so läßt sich die darin enthaltene Zuckermenge sehr genau durch die Messung der Ablenkung, welche die Polarisationsebene durch die Lösung erleidet, bestimmen.

Hiezu stellt man einen vorbereitenden Normalversuch an. Man nimmt

Pectose.

§ 1296. Aus den Säften der meisten fleischigen Früchte, so wie aus vielen fleischigen Wurzeln kann man durch Kochen unter gewissen Bedingungen Gallerten darstellen. Man nimmt an, daß sich diese Gallerten aus einem unmittelbaren Pflanzen=

---

ein bekanntes Gewicht, etwa 20 Gramm, recht reinen Rohrzucker, löst ihn in soviel destillirtem Waßer, daß die Lösung irgend ein bestimmtes Volum V erfüllt. Man füllt hiemit ein Rohr von stets gleicher Länge, etwa von 0,3 Meter. Mag N die Ablenkung bedeuten, die man durch dies Rohr unter den bezeichneten Umständen wahrnimmt. Man macht nun andere Lösungen aus derselben Menge von Waßer, aber mit verschiedenen Mengen vom gleichen Zucker. Wenn man das gleiche Probirrohr mit anderen Lösungen füllt und für dieselben die Ablenkungen n', n', n'' findet, so werden die im Volum V enthaltenen respectiven Zuckermengen sein: $20^{gr}\frac{n}{N}$, $20^{gr}\frac{n'}{N}$, $20^{gr}\frac{n''}{N}$, u. s. w. Hienach werden diese Produkte $20^{gr}\frac{n}{N}$ u. s. w., falls der probirte Zucker zwar unrein, aber frei von Stoffen ist, die ein Drehungsvermögen besitzen, das absolute Gewicht von reinem Zucker ausdrücken, was in dem angewandten Gewichte des unreinen Zuckers in der Auflösung V enthalten ist.

Man könnte auch Röhren von verschiedener Länge anwenden; dann müßte man aber die beobachteten Ablenkungen auf gleich lange Röhren reduciren.

Der Zucker in den sauren Früchten dreht die Polarisationsebene nach links; seine Menge läßt sich sowohl in natürlichen Fruchtsäften, wie in künstlichen Lösungen, falls in beiden Fällen keine anderen drehenden Stoffe zugegen sind, auf ganz ähnliche Weise bestimmen. Man muß dann ebenfalls durch einen besonderen Versuch vorher sein Molecular=Drehungsvermögen bestimmen, d. h. diejenige Ablenkung, welche ein 0,3 Meter langes Rohr hervorbringt, wenn es mit Zuckerlösung gefüllt ist, die auf 100 C. C. 20 Gr. von diesem Zucker enthält. Indessen ist es hiebei durchaus nothwendig, strenge bei derselben Temperatur zu arbeiten, denn das Molecular=Drehungsvermögen dieser Art von Zucker schwankt beträchtlich mit der Temperatur.

Der krystallinische Zucker aus den Trauben, sowie die Glykose lenken die Polarisationsebene nach rechts ab; folglich läßt sich das vorher ange=

bestandtheile bilden, der in kaltem Wasser unlöslich ist und in größerer oder geringerer Menge sehr weit verbreitet im Pflanzenreiche vorkommt, und den Namen **Pectose** erhalten hat.

Die Pectose findet sich vorzüglich in dem Fleische unreifer Früchte und gewisser Wurzeln, wie z. B. in den Mohrrüben und weißen Rüben; sie hängt der Cellulose sehr innig an, und da sie in Wasser und andern neutralen Lösungsmitteln ganz un-

---

gebene Verfahren sehr wohl zur Bestimmung dieser Zuckerarten benutzen, sobald darin keine anderen drehenden Stoffe vorkommen.

Wenn Rohrzucker mit dem Zucker saurer Früchte gemengt vorkäme, so würde die gefundene Ablenkung n der Lösung nur die Differenz zwischen der Ablenkung n′ des Rohrzuckers nach rechts und der Ablenkung n″ des Fruchtzuckers nach links sein. Man kann indessen in diesem Falle noch die Menge beider Arten von Zucker in der Auflösung bestimmen: Nachdem man die Ablenkung n durch die gemengte ursprüngliche Lösung bestimmt hat, setzt man derselben genau $\frac{1}{10}$ ihres Volums Chlorwasserstoffsäure hinzu, schüttelt gut um, und erhält das Gemenge 10 Minuten lang auf 60—70°; der Rohrzucker verwandelt sich dadurch vollständig in linksdrehenden Zucker. Nachdem man die Temperatur genau wieder auf 15° hat sinken lassen, beobachtet man wieder die Ablenkung n_1 der neuen Lösung; diese ist nun die Summe aus der Ablenkung n″ des ursprünglichen links drehenden Zuckers der sauren Früchte, und aus der Ablenkung n''_1 des durch Säuren umgewandelten Rohrzuckers. Aber der Concentrationsgrad der Flüssigkeit ist durch Zusatz der Chlorwasserstoffsäure geändert, und in Rücksicht darauf muß man statt der beobachteten Ablenkung n_1 die Ablenkung $\frac{10}{9} n_1$ einführen, die beobachtet sein würde, falls man nicht genöthigt gewesen wäre, um die Drehungsrichtung des Rohrzuckers umzukehren, Säure hinzuzusetzen. Wenn man annimmt, daß eine bestimmte Menge von Rohrzucker eine Ablenkung n′ nach rechts hervorbringt, und daß aus diesem Rohrzucker durch Säuren eine Menge Fruchtzucker geworden ist dessen Ablenkung K n′ ist, so haben wir die Gleichungen:

$$n = n' - n''$$

$$\frac{10}{9} n_1 = n'' + Kn'$$

Diese beiden Gleichungen genügen zur Bestimmung der unbekannten Ablenkungen n′ und n″, wonach man das Verhältniß, worin beide Zuckerarten im Gemenge vorhanden sind, berechnen kann. Der Coefficient der Proportionalität K ergiebt sich ein für alle Mal aus einem Probever-

löslich aber außerdem leicht veränderlich ist, so kennt man bis jetzt kein Verfahren, sie zu isoliren; weshalb auch ihre chemische Zusammensetzung noch nicht bekannt ist; auf die Annahme ihrer Existenz leiten nur die verschiedenen Produkte, die sie unter dem Einflusse verschiedener Agentien liefert. Die charakteristische der Pectose ist, daß sie sich unter der Einwirkung heißer verdünnter Säuren in einen in Wasser löslichen Stoff, nämlich in Pectin verwandelt. Durch diese Eigenthümlichkeit unter-

---

suche, der mit reinem krystallisirten Rohrzucker bei der Temperatur angestellt wird, wobei man künftig alle Versuche anstellen will.

Wäre neben Rohrzucker in einer Lösung zugleich Traubenzucker oder Glykose enthalten, so würde die beobachtete Ablenkung n die Summe aus der Ablenkung n′ des Rohrzuckers und n″ der Glykose sein. Man erhitzte nun die Lösung mit $\frac{1}{10}$ ihres Volums Chlorwasserstoffsäure; der Rohrzucker wäre dann in links drehenden Zucker verwandelt; die Glykose bliebe unverändert. Wenn n_1 die Ablenkung der veränderten Lösung in einem gleichlangen Rohr bedeutet, so haben wir zur Bestimmung der unbekannten Größen n′ und n″ die beiden Beziehungen:

$$n = n' + n''$$
$$\frac{10}{9} n_1 = n'' - Kn'$$

Wenn Traubenzucker oder Glykose mit Fruchtzucker gemengt vorkommen, so läßt sich die Aufgabe ihrer quantitativen Bestimmung auf diesem Wege nicht lösen, weil sich die Richtung des Drehungsvermögens beider Zuckerarten nicht umwandeln läßt.

Diese Methode läßt sich mit Erfolg auch zur quantitativen Bestimmung mancher anderer Stoffe anwenden, deren Lösungen ein hinlänglich starkes Drehungsvermögen besitzen, so wie auch zum Studium solcher chemischen Erscheinungen an diesen Stoffen, die sich auf dem gewöhnlichen chemischen Untersuchungswege nur schwierig oder unvollkommen verfolgen lassen würden.

Der beschriebene Apparat ist der einfachste, den man anwenden kann, aber man muß damit in einem dunkeln Zimmer arbeiten. Man hat verschiedene andere bewegliche Construktionen erfunden, welche die Anwendung von Lampenlicht gestatten und dennoch für die technischen Analysen hinreichende Genauigkeit gewähren. Aber für unsern Zweck genügt es, das Princip dieser Methode angegeben und auf den Nutzen hingedeutet zu haben, die man bei vielen chemischen Fragen aus ihr ziehen kann.

scheidet sich die Pectose von der Cellulose, die kein ähnliches Produkt liefert.

Das Pectin findet sich in den reifen fleischigen Früchten bereits gebildet; in den unreifen Früchten bildet es sich, wenn sie mit Wasser erhitzt werden; ihre Pectose geht dann unter der Einwirkung der organischen Säuren in Pectin über. Man erhält es ebenfalls, wenn man das markige Fleisch von Mohrrüben oder weißen Rüben mit schwach angesäuertem Wasser sieden läßt. Am einfachsten erhält man es aber aus reifen Früchten. Man preßt z. B. in der Kälte den Saft aus reifen Birnen aus, filtrirt und fällt vorsichtig und genau zuerst mit Oxalsäure den Kalk, dann mit einer concentrirten Lösung von Gerbsäure die Proteinstoffe aus der Lösung vollständig aus; endlich setzt man Alkohol hinzu, der das Pectin in langen gelatinösen Fäden abscheidet. Es wird mit Alkohol ausgewaschen, nochmals in reinem Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt; diese Auflösung und Fällung wird wiederholt, bis sich der Niederschlag frei von Zucker und organischen Säuren zeigt.

Das so erhaltene Pectin ist weiß, unkrystallisirbar, löslich in Wasser; aus einer verdünnten Lösung wird es durch Alkohol als eine Gallerte, aber aus einer concentrirten Lösung in langen Fäden gefällt; gegen Pflanzenfarben verhält es sich völlig neutral; von essigsaurem Bleioxyd wird es nicht gefällt; aber basisch essigsaures Bleioxyd giebt einen Niederschlag von Pectin-Bleioxyd. Es ist ohne Wirkung auf das polarisirte Licht. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{64}H^{48}O^{64}$.

Läßt man eine wässrige Pectinlösung mehrere Stunden lang sieden, so entsteht **Parapectin**, welches bei 100° getrocknet, dieselbe procentische Zusammensetzung, $C^{64}H^{48}O^{64}$, besitzt, wie das Pectin, und wie dieses weiß, unkrystallinisch, neutral gegen Pflanzenfarben, sehr leicht löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol ist, so daß es durch diesen als durchsichtige Gallerte gefällt wird; es wird aber von neutralem essigsauren Bleioxyde gefällt. Die beiden Bleioxyd-Verbindungen, die durch neutrales und durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt werden, entsprechen den Formeln:

$$PbO.C^{64}H^{48}O^{64}+HO.$$
$$2PbO.C^{64}H^{46}O^{62}.$$

Das Parapectin wird durch Kochen mit sehr verdünnten Säuren in eine isomerische Modification, nämlich in Metapectin verwandelt. Dieses röthet Lakmus deutlich und wird selbst durch Chlorbaryum gefällt; diese beiden Charaktere unterscheiden das Metapectin leicht vom Pectin und Parapectin. Es ist unkrystallinisch; löslich in Wasser, daraus fällbar durch Alkohol; es geht mit Säuren Verbindungen ein, die in Wasser löslich sind, aber durch Alkohol gefällt werden.

Pectin, Parapectin und Metapectin verwandeln sich, wenn sie mit verdünnten wässrigen Lösungen von Alkalien oder alkalischen Erden gekocht werden, in eine Säure, Pectinsäure, die in Wasser unlöslich ist.

§ 1297. In den Pflanzentheilen, welche Pectose enthalten, findet sich zugleich ein eigenthümlicher Stoff, die Pectase, welche auf das Pectin, Parapectin und Metapectin eine ganz eigenthümliche Wirkung ausübt, die sich mit der später zu betrachtenden Hefe auf Zucker vergleichen läßt. Man kann diese Substanz aus dem Safte frischer Mohrrüben durch Alkohol fällen; sie wird dadurch zwar unlöslich in Wasser, ohne aber ihre Wirkung auf das Pectin zu verlieren.

Die Pectase besitzt nämlich die merkwürdige Eigenschaft, das Pectin in kurzer Zeit in einen gelatinösen, in kaltem Wasser unlöslichen Körper zu verwandeln, ohne daß die Bestandtheile der Pectase hiebei in den Stoffwechsel eintreten. Man nennt diese Erscheinung die Pectingährung; sie ist wirklich analog andern Gährungserscheinungen, die wir bald näher betrachten werden. Diese Verwandlung erfolgt sowohl bei Luftzutritt, als auch bei Luftabschluß, und zwar ohne alle Gasentwicklung; eine Temperatur von 30° ist dabei die förderlichste.

Die Pectase ist unkrystallinisch; im feuchten Zustande 2—3 Tage der Luft ausgesetzt, verschimmelt sie rasch und hat dann ihre Wirksamkeit als Ferment für die Pectingährung verloren; dies letzte erfolgt ebenfalls, wenn sie kurze Zeit mit Wasser gekocht wird. Die Pectase findet sich in den Pflanzen

theils im löslichen, theils im unlöslichen Zustande; Mohrrüben und Runkelrüben enthalten die lösliche, die sauren Früchte dagegen die unlösliche Pectase.

§ 1298. Trägt man Pectase in eine Pectinlösung ein, so wird dieses in eine in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Säure verwandelt, die sich gelatinös niederschlägt, nämlich *Pectosinsäure*. Dieselbe Säure entsteht, wenn man sehr verdünnte Lösungen von reinem oder kohlensaurem Kali, Natron oder Ammoniak in der Kälte auf Pectin wirken läßt; aus den entstandenen pectosinsauren Salzen läßt sich durch eine Säure die Pectosinsäure fällen. Man darf indessen keine concentrirten Lösungen jener Alkalien anwenden, auch dieselben nicht zu lange wirken lassen, weil sich die Pectosinsäure bei stärkerer Concentration, wie bei längerer Einwirkung der Alkalien in *Pectinsäure* verwandelt.

Die Pectosinsäure ist gelatinös, fast unlöslich in kaltem Wasser, aber löslich in siedendem Wasser. Die heiß bereitete Lösung gelatinirt beim Erkalten. Die pectosinsauren Salze sind gelatinös, unkrystallisirbar. Das pectosinsaure Bleioxyd hat die Formel: $2PbO. C^{33}H^{21}H^{29}$.

§ 1299. Läßt man Pectase lange genug auf Pectin einwirken, so geht dieses durch Pectosinsäure in Pectinsäure über. Dieselbe Umwandlung erleidet das Pectin, wenn es mit verdünnten Auflösungen reiner Alkalien oder alkalischen Erden oder auch kohlensaurer Alkalien erhitzt wird. Durch Chlorwasserstoffsäure wird aus den gebildeten pectinsauren Salzen die Pectinsäure gefällt.

Gewöhnlich bereitet man die Pectinsäure aus Mohrrüben oder weißen Rüben. Zuerst wird das zerriebene Fleisch dieser Wurzeln mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis es farblos und geschmacklos abläuft; darauf erhitzt man ¼ Stunde mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Natron, wodurch das Pectin in Pectinsäure verwandelt und lösliches pectinsaures Natron gebildet wird. Aus der klaren Lösung wird durch Chlorwasserstoffsäure die unreine Pectinsäure als Gallerte gefällt; diese wird möglichst gut ausgewaschen, dann wieder aufgelöst in Ammoniak;

die zum Sieden erhitzte Lösung mit ein paar Tropfen basisch essigsaurem Bleioxyd versetzt, wodurch mit ein wenig Pectinsäure etwas Proteinstoff gefällt wird, der der Pectinsäure sehr hartnäckig anhängt. Endlich fällt man durch Chlorwasserstoffsäure die reine Pectinsäure, die noch in der Lösung enthalten war.

Die Pectinsäure ist weiß, unkrystallinisch; unlöslich in kaltem Wasser und fast unlöslich in kochendem Wasser, wodurch sie sich von der Pectosinsäure unterscheidet, die in heißem Wasser beträchtlich löslich ist. In alkalischen Flüssigkeiten, selbst in sehr verdünnten ist sie leicht löslich. Nur mit Kali, Natron und Ammoniak giebt sie in Wasser lösliche Salze, die übrigen bilden unlösliche, gelatinöse und sehr voluminöse Niederschläge. Die alkalischen Salze sind unkrystallinisch und bleiben nach dem Verdunsten ihrer Lösungen als gummiartige Massen zurück. Es ist sehr schwierig Salze von bestimmter Zusammensetzung zu erhalten; diejenigen, welche man durch doppelte Zersetzung erhält, fallen sehr verschieden aus, je nach der Zusammensetzung des löslichen pectinsauren Salzes und nach den Umständen, unter denen die Fällung erfolgt. Die Formel der Pectinsäure ist aus der Analyse des pectinsauren Baryts abgeleitet, den man auf die Weise darstellte, daß man eine Pectinlösung mit stark überschüssigem Barytwasser in der Kälte bei Luftabschluß stehen ließ, wobei das Pectin mit dem Baryt zuerst pectosinsauren und dann pectinsauren Baryt bildete. Das zuerst unter der Luftpumpe und darauf im Luftbade bei 120° getrocknete Salz entspricht der Formel:

$$2 BaO . C^{32}H^{20}O^{28}.$$

Läßt man Pectinsäure lange Zeit mit Wasser kochen, so löst sie sich endlich vollständig auf, und in der Lösung befindet sich eine neue lösliche Säure, die **Parapectinsäure**. Wenn man pectinsaure Salze längere Zeit einer Temperatur von 150° aussetzt, so werden sie ebenfalls in parapectinsaure Salze verwandelt; dieselbe Wirkung äußert lange fortgesetztes Kochen der Lösungen pectinsaurer Alkalien.

Die Parapectinsäure ist in Wasser leicht löslich, unkrystallisirbar; auf Lakmus reagirt sie entschieden sauer. Nur mit Kali, Natron und Ammoniak giebt sie lösliche Salze, mit den übrigen Basen unlösliche, die durch doppelte Zersetzung erhalten werden. Die Formel des bei 150° getrockneten parapectinsauren Bleioxydes ist

$$2PbO.C^{24}H^{15}O^{21}.$$

§ 1300. Läßt man eine Pectinlösung einige Tage an der Luft stehen, so wird sie sauer und ist dann nicht mehr fällbar durch Alkohol; sie enthält dann Metapectinsäure. Viel rascher erfolgt diese Verwandlung des Pectins bei Gegenwart von Pectose oder in Berührung mit dem Fleisch von unreifen Früchten. Das Pectin erleidet dieselbe Umwandlung sehr rasch, oft in wenigen Minuten, wenn man es mit verdünnten Säuren oder mit alkalischen etwas concentrirten Flüssigkeiten kochen läßt. Auch Pectinsäure und Parapectinsäure erleiden beim Kochen mit verdünnten Säuren dieselbe Verwandlung in Metapectinsäure, mit der Länge der Zeit schon in kaltem Wasser.

Die Metapectinsäure ist in kaltem Wasser leicht löslich, aber auch nicht krystallisirbar. Ihre Lösungen werden nicht von Kalk- und Baryt-Wasser, aber wohl von basisch-essigsaurem Bleioxyd gefällt. Man kennt zwei Bleioxydsalze der Metapectinsäure; ihre Formeln sind:

$$2PbO.C^8H^5O^7 \text{ und } 3PbO.C^8H^5O^7.$$

Die Metapectinsäure ist eine eben so kräftige Säure, wie die meisten anderen in den Früchten vorkommenden Säuren.

Die Parapectinsäure und die Metapectinsäure zersetzen beim Kochen die alkalische Lösung des weinsauren Kali-Kupferoxydes, und fällen daraus rothes Kupferoxydul, und verhalten sich also in dieser Beziehung wie Traubenzucker und links drehender Zucker. Aber weder diese Säuren, noch die übrigen Pectinstoffe äußern irgend welche drehende Wirkung auf das polarisirte Licht.

§ 1301. In folgender Uebersicht finden sich die verschie-

denen Pectinstoffe nach ihrer Zusammensetzung so zusammengestellt, daß man leicht die Beziehungen übersehen kann, die zwischen ihren Formeln existiren:

	Formel der freien Substanz:	Formel der Bleioxyd-Verbindung:
Pectose	unbekannt	unbekannt.
Pectin	$C^{64}H^{40}O^{56}.8HO$	unbekannt.
Parapectin ...	$C^{64}H^{40}O^{56}.8HO$	$PbO.C^{64}H^{40}O^{56}.7HO$.
Metapectin ...	$C^{64}H^{40}O^{56}.8HO$	$2PbO.C^{64}H^{40}O^{56}.4HO$.
Pectosinsäure .	$C^{32}H^{20}O^{28}.3HO$	$2PbO.C^{32}H^{20}O^{28}.HO$.
Pectinsäure ...	$C^{32}H^{20}O^{28}.2HO$	$2PbO.C^{32}H^{20}O^{28}$.
Parapectinsäure	$C^{24}H^{15}O^{21}.2HO$	$2PbO.C^{24}H^{15}O^{21}$.
Metapectinsäure	$C^{8}H^{5}O^{7}.2HO$	$2PbO.C^{8}H^{5}O^{7}$.

Aus dieser Zusammenstellung der Formeln sieht man, daß sie alle einmal oder mehrmals die Gruppe $C^8H^5O^7$ enthalten; dabei sind freilich gewisse Menge von Sauerstoff und Wasserstoff aus den Formeln abgesondert, als ob diese mit einander verbunden als Wasser in der Verbindung enthalten wären. Wenn diese Beziehungen richtig sind, so kann man sagen, daß alle diese Verbindungen, aus der ersten, dem Pectin, durch Molecular-Spaltungen und Aufnahme oder Abscheidung von Wasser entstehen. Das Pectin ist eine neutrale Substanz; in dem Maße, wie es sich weiter verändert, nehmen die Produkte stets entschiedener den Charakter von Säuren an, so daß das Endprodukt eine fast ebenso kräftige Säure darstellt, wie die meisten Pflanzensäuren. Indessen müssen wir hervorheben, daß die Feststellung von Formeln für unkrystallisirbare Stoffe, die so leicht veränderlich sind, wie die eben betrachteten und deren saure Charaktere zum Theil so schwach sind, sehr große Schwierigkeiten und Unsicherheiten darbietet, so daß man diesen Beziehungen nicht zu entscheidende Bedeutung beilegen darf.

§ 1302. Die allmähligen Umwandlungen, welche die Pectose durch Einwirkung der Pectase in den Säuren erleidet, erklären sehr gut die Veränderungen, welche diese Substanz einerseits

beim Reifen der Früchte erleidet, und andererseits beim Kochen dieser Früchte zu Gelée.

Die Bereitung der Fruchtgelées beruht bisweilen auf der Umwandlung der Pectose oder des Pectins in Pectinsäure durch Einwirkung der Pectase; meistens geht aber die Umwandlung nicht weiter als bis zur Bildung der Pectosinsäure, denn gewöhnlich geben die auf 100° erhitzten Gelées dünnflüssige Lösungen, weil die Pectosinsäure bei 100° in Wasser löslich ist. Beim Erkalten gesteht die Lösung wieder zu Gelée, weil sich dann die Pectosinsäure von Neuem gelatinös ausscheidet. Man muß annehmen, daß sich die Pectose der Früchte unter dem Einflusse der Wärme und der in den fleischigen Früchten enthaltenen Säuren zuerst in Pectin verwandelt, daß dann dieses unter dem Einflusse der Pectase in Pectosinsäure und bei längerer Einwirkung der Pectase in Pectinsäure übergeht. Man muß bei dieser Darstellung der Gelées die Temperatur nur langsam steigern bis 100°, weil man beim Erhitzen zum Kochen die Wirksamkeit der Pectase zerstören würde, ehe sie die Pectingährung bewirkt hat. Dies letztere bezweckt und erreicht man oft beim Einmachen von Früchten, indem man dieselben nur einige Augenblicke in siedendes Wasser taucht und so die Pectase unwirksam macht.

Mannit, $C^6H^7O^6$.

§ 1303. Der Mannit ist im Pflanzenreiche sehr weit verbreitet, er findet sich am reichlichsten in der Manna, die davon bis 60% enthält. Die Manna ist der ausgetrocknete freiwillig ausgeflossene Saft gewisser südeuropäischer Eschen. Aus der Manna erhält man den Mannit sehr leicht durch Auskochen mit starkem Alkohol, der dann beim Erkalten den Mannit absetzt. Auch in den Zwiebeln, Spargeln, Champignons und im Selleri ist Mannit enthalten. Im Safte dieser Pflanzentheile sind außer dem Mannit noch Zucker und andere lösliche Pflanzenstoffe enthalten; zuerst zerstört man den Zucker durch Gährung,

wobei der Mannit nicht verändert wird; man verdampft dann zur Trockne und zieht aus dem Rückstande mit siedendem Alkohol den Mannit aus. Auch aus dem gegohrenen Runkelrübensafte erhält man viel Mannit, wenn man denselben eintrocknet und mit Alkohol auskocht.

Der aus Alkohol krystallisirte Mannit bildet lange nudelförmige Krystalle; er löst sich in 5 Th. kaltem Wasser, von kochendem Wasser bedarf er noch viel weniger; aus der wäßrigen Lösung scheiden sich bei langsamem Verdampfen große prismatische meßbare Krystalle ab. Etwas über 100° erhitzt, schmilzt der Mannit zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Wenn man ihn stärker erhitzt, so zersetzt er sich und giebt dabei ähnliche Produkte wie Zucker.

Von den verschiedenen Zuckerarten unterscheidet sich der Mannit dadurch, daß er kein Drehungsvermögen auf das polarisirte Licht ausübt; bei der Behandlung mit Säuren giebt er keinen links drehenden Zucker, in Berührung mit Hefe geht er nicht in geistige Gährung über. Mit rauchender Salpetersäure liefert er eine ähnliche explosive Verbindung wie Lignose, Stärke und Zucker. Gewöhnliche Salpetersäure (mit 4 Aeq. Wasser) giebt damit in der Hitze Zuckersäure und Oxalsäure. Die für den Mannit angenommene Formel $C^6H^7O^6$ muß vielleicht verdoppelt oder verdreifacht werden.

Wenn man eine sehr gesättigte wässrige Mannitlösung in eine heiße ammoniakalische Auflösung von essigsaurem Bleioxyd gießt, so scheidet sich Mannit-Bleioxyd in kleinen krystallinischen Blättchen aus von der Formel $2PbO.C^6H^5O^4$; demnach sollte man die Formel des Mannits $C^6H^5O^4.2HO$ schreiben.

Produkte aus der Einwirkung der Säuren auf Lignose, Cellulose, Stärke und Zucker.

Wirkung verdünnter Säuren auf Stärke.

Dextrin, $C^{12}H^{10}O^{10}$.

§ 1304. Wie schon früher (§ 1283) erwähnt wurde, löst sich Stärke, wenn sie einige Zeit mit Wasser gekocht wird, dem man ein paar Procent Schwefelsäure zugesetzt hat, rasch vollständig auf. Sie verwandelt sich hiebei zuerst in einen Stoff, der in seinem äußern Ansehn, sowohl im trocknen Zustande, als in seiner wässrigen Lösung, dem arabischen Gummi äußerst ähnlich ist; bei fortgesetztem Kochen entsteht aber Zucker, welcher die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts dreht. Jenes erste Umwandlungsprodukt der Stärke ist Dextrin genannt, weil es das polarisirte Licht stärker als irgend eine bekannte Substanz nach rechts ablenkt. In seiner procentischen Zusammensetzung kommt das Dextrin ganz mit der Stärke überein; die zur Darstellung benutzte Schwefelsäure erleidet bei dieser Umwandlung der Stärke durchaus keine Veränderung oder Verminderung.

Das Dextrin ist sehr leicht löslich in Wasser, auch in verdünntem Alkohol ist es löslich; aber unlöslich in absolutem Alkohol. Da sich der links drehende unkrystallinische, wie auch der rechts drehende, körnig krystallinische Zucker viel leichter in starkem Weingeist lösen, als das Dextrin, so benutzt man oft dies Verhalten um dem Dextrin diese Zuckerarten zu entziehen, mit denen es gewöhnlich gemengt ist, wenn es auf die angeführte Weise bereitet ist. Jene Lösungen hinterlassen das Dextrin nach dem Verdunsten als eine ganz unkrystallinische, farblose, durchsichtige Substanz, die sich durch ihr Drehungsvermögen nach rechts vom linksdrehenden arabischen Gummi, dem es sonst sehr ähnlich ist, unterscheidet. Wird das Dextrin mit käuflicher Salpetersäure erhitzt, so entsteht Oxalsäure und nicht, wie beim Gummi, Schleimsäure. Da Jod die Dextrin-

lösung nicht färbt, so läßt sich der Augenblick, wo alle Stärke verwandelt ist, durch die Prüfung mit Jod erkennen. Vor dem Sieden mit Schwefelsäure färbt sich die Lösung mit Jodwasser schön indigblau, allmählig wird die Färbung einer spätern Probe mit Jodwasser violett, und noch später purpurroth; endlich bleibt die Lösung nur gelblich. Wartet man aber bis zu diesem Punkte, so ist auch schon ein Theil des gebildeten Dextrins weiter in rechts drehenden Zucker umgewandelt.

Da die Lösung des Dextrins manche Eigenschaften einer Gummilösung besitzt, so läßt sich das Gummi bei manchen technischen Arbeiten durch Dextrin ersetzen. Da der Preis des Gummi's bedeutend höher, als der der Stärke ist, so hat die Fabrikation des Dextrins seit einigen Jahren eine bedeutende Ausdehnung gewonnen. Man verwandelt die Kartoffelstärke auf verschiedene Weise mehr oder weniger vollständig in Dextrin.

Das älteste Verfahren, was indessen noch immer Anwendung findet, besteht darin, daß man die Stärke auf 210° erhitzt; dabei lockert sich das Stärkmehl auf und wird zu Dextrin. Die trockne Stärke wird in dünnen Schichten von 3—4 Centim. Dicke auf blechernen Tafeln in einem Ofen ausgebreitet, durch den ein regelmäßiger Strom von heißer Luft hindurchgeht; man hat aber gut darauf zu achten, daß die Temperatur nicht über 210° steigt.

Das so erhaltene Produkt führt den Namen gedörrtes Stärkmehl oder Léiocomm; es ist noch pulvrig wie Stärke, aber eine schwach gelbliche Färbung deutet schon darauf, daß ein kleiner Theil des Dextrins durch die Hitze bereits Spuren von Zersetzung erlitten hat.

Ein anderes Verfahren besteht darin, daß man 1000 Kil. Stärke mit 300 Kil. Wasser benetzt, welches mit 2 Kil. Salpetersäure versetzt war; man läßt die Stärke an der Luft abtrocknen und erhitzt sie dann noch 1—2 Stunden in einem Trockenschranke auf 100—110°; danach ist die Umwandlung vollendet und die Säure verdunstet.

§ 1305. In den Keimen der Getreidesaamen und den stärkereichen Wurzelknollen ist eine besondere stickstoffhaltige

Substanz enthalten, die Diastase; sie besitzt das Vermögen beträchtliche Mengen von Stärke in Dextrin und bei hinreichend langer Wirkung dieses in Zucker zu verwandeln. Dieser Stoff scheint sich erst mit der Keimung zu entwickeln, wahrscheinlich auf Kosten der eiweißartigen Stoffe des Saamens; sie findet sich gerade an der Stelle, wo am Saamen der junge Keim und an den Knollen der junge Trieb sich entwickelt; ihre Aufgabe scheint demnach zu sein, daß sie das löslich gemachte Stärkemehl in den Stoffwechsel der jungen Pflanze einführt, wo es dann in andere isomerische Stoffe verwandelt wird, wie etwa in Cellulose, die das Gerüst der jungen Pflanze bilden soll.

Gewöhnlich stellt man die Diastase aus gekeimter Gerste oder sogenanntem Malz dar: dieses wird gröblich gepulvert und mit Wasser bei 25—30° ausgezogen. Nach einigen Stunden preßt man durch Leinen aus und filtrirt. Zur Umwandlung des Stärkmehls kann die Lösung direkt benutzt werden; will man aber den wirksamen Stoff abscheiden, so erhitzt man die Lösung auf 75°; die Diastase wird dabei nicht verändert; aber eine eiweißartige Substanz scheidet sich dabei im geronnenen Zustande aus, und wird durch Filtriren abgeschieden. Darauf setzt man absoluten Alkohol hinzu, so lange noch Diastase als ein flockiger Niederschlag gefällt wird; man löst den Niederschlag wieder auf in reinem Wasser und fällt noch einmal mit Alkohol. Nach dem Trocknen unter der Luftpumpe stellt die Diastase eine weiße, amorphe, in Wasser und in schwachem Alkohol lösliche aber in starkem Alkohol unlösliche Substanz dar. Die wässrige Lösung ist neutral und geschmacklos; sie wird von neutralem essigsauren Bleioxyd nicht gefällt. Die Diastase läßt sich im trocknen Zustande unverändert aufbewahren, im feuchten Zustande geht sie aber rasch in Fäulniß über, bei einer Temperatur von 100° wird die Wirksamkeit der Diastase auf die Stärke völlig zerstört. Die Wirkung der Diastase auf Stärke ist sehr kräftig, denn 1 Th. Diastase ist genügend um 2000 Th. Stärke zuerst in Dextrin und darauf in Zucker zu verwandeln; wollte man Schwefelsäure statt der Diastase anwenden, so müßte man 30mal mehr an Gewicht

als Diastase nehmen. Weil eine in Betracht zur großen Menge von Stärke so unverhältnißmäßig kleine Menge von Diastase diese Verwandlung bewirken kann, so können wir nicht annehmen, daß hier eine chemische Zersetzung der gewöhnlichen Art vor sich geht; wir müssen vielmehr jene Erscheinung zu jenen räthselhaften Wirkungen zählen, die man Contact-Wirkungen genannt hat, wovon wir in der unorganischen Chemie schon mehrere Beispiele gehabt haben; man kann sie aber auch mit anderen noch eben so wenig erklärten Erscheinungen vergleichen, die man unter dem Namen der Gährung zu begreifen pflegt, von der wir das erste Beispiel in der Wirkung der Pectase auf das Pectin gefunden haben.

Die Diastase scheint bei einer Temperatur von 65—75° am kräftigsten zu wirken; bei höherer Temperatur wird ihre Kraft aber zerstört. Bei 0° verwandelt die Diastase die Stärke noch in Dextrin und in Zucker; bei — 12° wird die Stärke aber nur noch in Dextrin verwandelt. Auf Cellulose, Lignose, selbst auf den durch Säuren so leicht veränderlichen Rohrzucker zeigt die Diastase gar keine Wirkung.

Man benutzt diese Wirkung der Diastase praktisch, um mehr oder weniger zuckerhaltiges Dextrin zu erhalten. Die Umwandlung geschieht in einem Kessel mit doppelten Wänden, zwischen denen man Dampf circuliren läßt. Man vertheilt die gemahlene gekeimte Gerste, den sogenannten Malzschrot, in Wasser, erwärmt auf 75° und trägt nun in kleinen Portionen die Stärke ein. Sobald Jodwasser die Flüssigkeit nur noch weinroth färbt, unterbricht man die weitere Wirkung der Diastase dadurch, daß man die Flüssigkeit rasch auf 100° erhitzt, weil sonst noch ein Theil des Dextrins in Zucker verwandelt werden würde. Die klar abgegossene Flüssigkeit wird dann zur Syrupdicke eingedampft.

Das so bereitete Dextrin wird zur Darstellung von Luxusgebäcken, von Bier, Cider, Alkohol und verschiedenen anderen alkoholischen Getränken benutzt; das aus Stärke durch Dörren oder durch Einwirkung von Säuren erhaltene Dextrin dient zur Appretur von Zeugen, zum Verdicken von Beizen in der

Färberei und der Farben beim Zeugdruck, ferner in der Tapetenfabrikation zum Leimen des Papiers u. s. w. Auch in der Chirurgie hat es in neuerer Zeit Anwendung gefunden, um einen klebenden Verband zu erhalten, mittelst dessen man Knochenbrüche in unverrückbarer Lage befestigen will; man taucht die zum Verbande dienenden Zeugstreifen in eine Dextrinlösung, die man aus 100 Gr. Dextrin, in 50 Gr. Campherbranntwein zertheilt, und 40 Gr. Wasser erhält. Die Streifen werden dann um den Körpertheil gewickelt, sie legen sich genau an dessen Form an und der Verband ist fest und unverrückbar, sobald das Dextrin getrocknet ist. Durch etwas lauwarmes Wasser läßt sich das Dextrin leicht wieder aufweichen.

Glykose, $C^{12}H^{14}O^{14}$.

§ 1306. Wenn man Diastase oder Säuren länger auf Stärke wirken läßt, so wird das Dextrin endlich vollständig in Zucker verwandelt. Die verdunstete Lösung erstarrt krystallinisch, wie Traubenzucker. Man hat diesen Zucker Glykose genannt; er wird allgemein identisch mit dem Traubenzucker betrachtet. Bei dieser Verwandlung nimmt die Stärke $C^{12}H^{10}O^{10}$ vier Aequivalente Wasser auf, um sich in Glykose $C^{12}H^{14}O^{14}$ zu verwandeln. Es ist wohl zu beachten, daß der Rohrzucker $C^{12}H^{11}O^{11}$ zwischen diesen beiden Substanzen in der Mitte steht; es ist bisher noch nicht gelungen, die Umwandlung der Stärke auf die Aufnahme von 1 Aeq. Wasser zu beschränken, also Rohrzucker aus Stärke zu bereiten, was für den Handel und für die Industrie von ungeheurer Wichtigkeit werden würde.

Die Glykose kommt im Handel in dreierlei Formen vor: als Stärkesyrup, als fester Stärkezucker und als Krümelzucker.

Gewöhnlich wird die Zuckerbildung mit Schwefelsäure ausgeführt, die mit ihrem 33fachen Gewichte Wasser verdünnt ist, womit dann etwas über 100° erhitzt wird. Dies Sieden geschieht in großen hölzernen Bottichen, auf deren Boden ein gewundenes Bleirohr circulirt, welches mit sehr feinen Löchern versehen ist. Dieses Rohr kann nach Belieben mit einem

Dampfkessel in Verbindung gesetzt werden, aus dem die gespannten Dämpfe direkt durch das Bleirohr in die Bottiche ausströmen. In diesen befindet sich das gesäuerte Wasser, welches rasch auf 100° erhitzt wird. In dieses wird allmählig das in Wasser zerrührte Stärkemehl eingetragen; in 30—40 Minuten nach dem letzten Zusatz von Stärke ist die Zuckerbildung vollendet.

Zur Probe nimmt man ein paar Tropfen der Flüssigkeit auf einen kalten Teller und läßt erkalten; Jodlösung darf dann keine Färbung mehr hervorbringen. Ist dies wirklich nicht der Fall, so stellt man den Dampf ab, sättigt mit Kreide, die in kleinen Portionen zugesetzt werden muß, bis Lakmus nicht mehr geröthet wird. Nach 12stündigem ruhigen Stehen zieht man die klare Lösung ab und filtrirt sie durch Thierkohle; worauf man entweder zur gewünschten Syrupdicke oder bis 40—42° Baumé eindampft, falls man feste Glykose haben will; nach gehörigem Erkalten gießt man diesen dickeren Syrup in kleine Fäßchen, worin er allmählig erstarrt. Will man körnige Glykose erhalten, so wird der Syrup nur auf 32° B. eingedampft, dann in Behälter abgelassen, worin er möglichst rasch abgekühlt wird. Nach 24 Stunden hat er in diesen Behältern Kalksalze abgesetzt; man läßt ihn nun in Fässer ab, deren Boden mit kleinen Löchern versehen ist, die durch Vorsteckkeile geschlossen sind; um jeder Gährung vorzubeugen gießt man in jedes Faß 2 Deciliter wässrige schweflige Säure. Erst nach 8 Tagen beginnt die Krystallisation; wenn die Masse zu ⅔ erstarrt ist, zieht man die Pflöcke heraus und läßt die Flüssigkeit abtropfen. Die letzte Flüssigkeit läßt man aus der festen Masse von porösen Gypsplatten einsaugen; das Trocknen geschieht dann endlich in Trockenkammern, deren Temperatur aber nicht über 25° steigen darf, wenn die Körner nicht zusammenbacken sollen. Die Glykose wird fast nur zur Verfälschung des Farinzuckers oder der Cassonade bereitet.

Der Stärkesyrup, so wie der feste Stärkezucker, dient zur Fabrikation von Bier, Alkohol und zur Verbesserung von Weinsorten geringer Qualität.

Wirkung der Säuren auf Zucker.

§ 1307. Wie wir gesehen haben verwandelt sich der Rohrzucker beim Kochen mit Säuren in links drehenden Zucker, der wiederum, wenn er in Berührung mit Wasser lange stehen bleibt, rechts drehenden Traubenzucker oder Glykose körnig krystallinisch absetzt. Bei längerer Wirkung der Säuren und größerer Concentration der letzteren werden die entstehenden Produkte complicirterer Art. Was hier vom Rohrzucker gesagt ist, gilt übrigens auch für den Frucht- und Traubenzucker.

Wenn man 100 Theile Rohrzucker in 300 Theilen Wasser auflöst und mit 30 Theilen Schwefelsäure erhitzt, so färbt sich die Lösung rasch braun. Je nach der angewandten Temperatur sind die dabei entstandenen Produkte verschieden. Bedient man sich einer Retorte mit Vorlage, die man luftleer macht, so gelangt die Flüssigkeit bei niedriger Temperatur zum Kochen. Untersucht man dieselbe, nachdem ein Theil des Wassers abdestillirt ist, so findet man im Rückstande um so mehr Glucinsäure, je länger man die Wirkung gehen ließ und etwas Apoglucinsäure. Läßt man dasselbe Gemenge unter dem Atmosphärendruck sieden, nachdem man den Apparat vorher mit Kohlensäure oder Wasserstoffgas erfüllt hat, um die Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs zu vermeiden, so setzen sich aus der gebräunten Lösung bald schwarze Flocken ab, die ein Gemenge von zwei neuen Produkten sind, nämlich Ulmin und Ulminsäure. Man trennt diese beiden Stoffe mittelst Kali, welches das Ulmin unlöslich abscheidet, während es mit der Ulminsäure eine lösliche Verbindung bildet. Das bei 140° getrocknete Ulmin entspricht der Formel $C^{40}H^{16}O^{14}$. Aus der dunkelrothen Auflösung des ulminsauren Kali scheiden Säuren die Ulminsäure als einen gelatinösen schwarzen Niederschlag ab. Diese Säure löst sich ein wenig in reinem Wasser, aber nicht in angesäuertem oder salzhaltigem Wasser. Die Ulminsäure, bei 140° getrocknet, hat dieselbe Zusammensetzung wie das Ulmin; aber bei 195° verliert sie noch 2 Aeq. Wasser, ohne dabei eine Zersetzung zu

erleiden; sie hat dann die Formel $C^{40}H^{14}O^{12}$. Die Formel der bei 140° getrockneten Säure ist also: $C^{40}H^{14}O^{12} + 2HO$. Durch Auflösung der Ulminsäure in Ammoniak erhält man ein lösliches Ammoniaksalz von der Formel: $NH^4O . C^{40}H^{14}O^{12}$. Mit Metallsalzen giebt dies Ammoniaksalz Niederschläge von ammoniakalischen Doppelsalzen; so ist der mit salpetersaurem Silberoxyd erhaltene Niederschlag:

$$NH^4O . C^{40}H^{14}O^{12} + AgO . C^{40}H^{14}O^{12}$$

Das bei der Destillation des Zuckers mit verdünnter Schwefelsäure übergegangene Wasser enthält Ameisensäure, $C^2HO^3 HO$; die gleichzeitige Entstehung dieser an Sauerstoff reichen Säure erklärt, wie aus dem Zucker, worin Wasserstoff und Sauerstoff in demselben Verhältniß wie im Wasser enthalten sind, Stoffe entstehen können, worin verhältnißmäßig mehr Wasserstoff vorkommt. Wird bei diesem Versuche der Zutritt der Luft nicht abgehalten, so bilden sich aus dem Ulmin und der Ulminsäure neue Produkte; diese letztere Umwandlung ist aber erst nach langem Kochen und dabei erfolgender stärkerer Concentration der Schwefelsäure vollständig. Es bilden sich zwei schwarze Substanzen, Humin und Huminsäure; Kali löst aus dem Gemenge die letztere auf. Das Humin hat die Formel $C^{40}H^{15}O^{15}$ und die Huminsäure $C^{40}H^{12}O^{12}$. Diese Stoffe sind also Oxydationsprodukte des Ulmins und der Ulminsäure. Die lufttrockne Huminsäure enthält aber noch 3 Aeq. Wasser, die sie erst beim Trocknen in der Wärme verliert; ihre Formel ist also vorher $C^{40}H^{12}O^{12} + 3HO$. Das bei 100° getrocknete huminsaure Silberoxyd hat die Formel: $AgO . C^{40}H^{12}O^{12}$.

Bei längerer Einwirkung der Säuren und vorzüglich beim Kochen von Humin und Huminsäure mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure entwickelt sich auch Ameisensäure und man erhält eine schwarze Substanz, welche bei 145° getrocknet in ihrer Zusammensetzung der Formel $C^{34}H^{13}O^9$ entspricht. Dieselbe Substanz entsteht beim Kochen von Humin oder Huminsäure

mit concentrirter Kalilauge und Erhitzen des eingetrockneten Rückstandes auf 300°. Wird die Masse aber noch stärker erhitzt, so bilden sich allmählig zwei neue in Kali unlösliche Körper, von denen einer die Formel $C^{34}H^{10}O^{6}$ hat, der andere $C^{34}H^{7}O^{3}$. Vergleichen wir die Formeln dieser Produkte, so zeigt sich, daß das Kali bei längerer Einwirkung stets neue Mengen von Wasser abscheidet.

Wirkung der Schwefelsäure auf Cellulose.

§ 1308. Cellulose wird von concentrirter Schwefelsäure schon in der Kälte leicht aufgelöst; sie verwandelt sich zuerst in Dextrin, darauf in Glykose. Um dies auszuführen braucht man nur 2 Th. altes Leinen oder Papier mit 3 Th. concentrirter Schwefelsäure zu benetzen und einige Stunden stehen zu lassen; man nimmt die gummiartige noch immer farblose Masse dann in Wasser auf, sättigt die Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt und filtrirt. Die Flüssigkeit enthält Dextrin und eine sehr geringe Menge des löslichen Barytsalzes einer besondern gepaarten Schwefelsäure. Läßt man die mit Wasser verdünnte saure Masse aber vor der Neutralisation mit Baryt einige Stunden sieden, so verwandelt sich das Dextrin völlig in Glykose, von der man dem Gewichte nach mehr erhält, als man Leinen oder Papier angewandt hat; dieser Umstand erklärt sich leicht, wenn man nur die Formel der Cellulose $C^{12}H^{10}O^{10}$ mit der Formel der Glykose $C^{12}H^{14}O^{14}$ vergleicht; bei der Verwandlung der Cellulose in Glykose verbindet sich also die erstere mit Wasser, oder sie nimmt wenigstens dessen Elemente auf.

Stärke, Inulin, Gummi lösen sich ebenfalls in kalter concentrirter Schwefelsäure auf, und geben dabei analoge Produkte wie Cellulose.

Wirkung der Salpetersäure auf Cellulose, Stärke, Dextrin und Zucker.

§ 1309. Die gewöhnliche concentrirte Salpetersäure des Handels wirkt in der Wärme sehr lebhaft ein auf alle die

obigen Stoffe; sie werden zuerst aufgelöst; darauf entwickeln sich salpetrige Dämpfe, nach hinlänglicher Einwirkung findet sich in der überschüssig angewandten Salpetersäure nur noch Oxalsäure; wie wir oben gesehen haben (§ 259), bedient man sich dieser Bildungsweise der Oxalsäure zu ihrer Darstellung. Nimmt man aber verdünntere Salpetersäure und erhitzt damit auf dem Wasserbade, so bildet sich anfangs eine neue Säure, die **Zuckersäure**. Am besten erhält man diese Säure durch Erhitzen von 1 Th. Rohrzucker, der in viel Wasser gelöst ist, mit 2 Th. Salpetersäure. Sobald die Entwickelung salpetriger Dämpfe aufhört, sättigt man mit Kreide, filtrirt zur Abscheidung der überschüssig zugesetzten Kreide und des gebildeten oxalsauren Kalks, worauf man die Zuckersäure durch Fällung mit essigsaurem Bleioxyd als weißes zuckersaures Bleioxyd fällt. Diesen abfiltrirten Niederschlag zertheilt man in Wasser und zersetzt ihn durch Schwefelwasserstoffgas. Die von Schwefelblei getrennte Lösung von Zuckersäure theilt man in zwei gleiche Theile; der eine wird genau mit kohlensaurem Kali gesättigt und dann mit der anderen Hälfte der Säure gemengt; so erhält man saures zuckersaures Kali, was sich bei seiner leichten Krystallisirbarkeit durch wiederholtes Umkrystallisiren gut reinigen läßt. Will man daraus reine Zuckersäure darstellen, so muß man noch einmal mit essigsaurem Bleioxyd fällen und den Niederschlag wiederum durch Schwefelwasserstoff zersetzen.

Die Zuckersäure ist in Wasser sehr leicht löslich und unkrystallisirbar.

Das zweifach-zuckersaure Kali ist in 4 Th. kochenden Wassers löslich, aber sehr wenig löslich in kaltem Wasser, seine Formel ist $(KO + HO) . C^{12}H^{8}O^{7}$.

Das zuckersaure Zinkoxyd hat die Formel $2ZnO . C^{12}H^{8}O^{7}$. Demnach ist die Zuckersäure zweibasisch (§ 1225).

Concentrirte Salpetersäure verwandelt die Zuckersäure beim Erwärmen leicht in Oxalsäure und Kohlensäure.

§ 1310. Die concentrirteste Salpetersäure mit 1 Aeq. basischem Wasser wirkt in der Kälte ganz anders auf Cellulose, Stärke und Zucker als die verdünntere Säure in der Wärme;

es entstehen nämlich dabei unlösliche Verbindungen, die besonders dadurch merkwürdig sind, daß sie sich leicht unter Explosion zersetzen und dabei in ein Gasgemenge verwandelt werden, welches das 600—800 fache Volum jener festen Stoffe erfüllt. Wegen dieses Verhaltens sind diese Verbindungen in den letzten Jahren vielfach untersucht, weil man in ihnen ein vortheilhaftes Ersatzmittel für das Schießpulver zu finden hoffte.

Wenn man Baumwolle 12—15 Minuten lang in kalte monohydratische Salpetersäure, $HO.NO^5$, eintaucht, so nimmt sie ohne Aenderung ihrer Gestalt eine gewisse Menge Salpetersäure auf; wird sie dann mit großen Mengen von Wasser ausgewaschen, und vorsichtig getrocknet, so erhält man eine Substanz, die im Ansehn von der natürlichen Baumwolle nicht zu unterscheiden ist, aber leicht verpufft, wenn man ihr eine glühende Kohle nähert.

Diese Substanz hat man Schießbaumwolle oder Pyroxyl genannt. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{24}H^{17}O^{17}.5NO^5$; 2 Aeq. Cellulose haben also 3 Aeq. Wasser verloren, und dafür 5 Aeq. Salpetersäure aufgenommen.

Die Schießbaumwolle ist in Wasser, Alkohol und Essigsäure unlöslich; in reinem Aether ist sie äußerst wenig löslich; viel beträchtlicher löst sie sich in Aether, dem man ein paar Procent Alkohol zugesetzt hat; auch in Essigäther ist sie etwas löslich. Wenn sie gut bereitet ist, so muß sie bei einer Temperatur von 170° verpuffen, wobei sich ein Gasgemenge von Kohlenoxydgas, Kohlensäure, Stickgas und Wasserdampf bildet.

Hanf, Flachs, Leinen, Papier, kurz alle Substanzen, die im Wesentlichen aus Cellulose bestehen, geben ganz ähnliche Produkte, deren Entzündlichkeit und Treibkraft aber verschieden ist, was gewiß von dem verschiedenen Aggregatzustande der Cellulose in diesen verschiedenen Stoffen abhängt. Auch die Stärke liefert ein ähnliches Produkt, welches den Namen Pyroxam (oft auch Xyloidin) erhalten hat. Es ist wahrscheinlich ebenso zusammengesetzt, wie die Schießbaumwolle; aber es erleidet an der Luft, vorzüglich an feuchter Luft, eine allmählige Zersetzung.

Statt der reinen monohydratischen Salpetersäure wendet

man zur Bereitung der Schießbaumwolle zweckmäßig eine Mischung von 1 Aeq. oder 700 Th. monohydratischer Salpetersäure und 1 Aeq. oder 625 Th. concentrirter Schwefelsäure an, wodurch man an Kosten erspart und eine kräftigere Schießbaumwolle erhält. Jene Mischung läßt man vor dem Gebrauche vollständig erkalten und taucht dann die Baumwolle 15—20 Minuten ein, und drückt darauf mit einem Glasspatel die Säure möglichst vollständig aus, dann wird sie mit vielem Wasser rasch und wiederholt gut ausgewaschen und vorsichtig getrocknet, so daß die Temperatur nie auf 100° steigt. Die Säure kann zwar mehrmals gebraucht werden, indessen muß man von Zeit zu Zeit etwas concentrirte Schwefelsäure zusetzen, wodurch das Wasser gebunden wird, was die Baumwolle an die Säure abgegeben hat. Ganz ähnlich ist die Behandlung des Papiers, wenn explosives Papier daraus bereitet werden soll.

Wenn man zum Schießen statt des Schießpulvers Schießbaumwolle anwendet, so wird die Kugel mit einer viermal größeren Anfangsgeschwindigkeit fortgeschleudert; sie bietet den Vortheil dar, daß sie vollständig verbrennt und zwar ohne einen Rückstand, wie ihn Schießpulver hinterläßt, der das Geschütz verunreinigt und die Sicherheit des Schusses sehr beeinträchtigt. Da man zur Erlangung gleicher Treibkraft dem Gewichte nach viermal weniger Schießbaumwolle als Pulver braucht, so bietet auch der leichte Transport einen Vortheil dar; ferner braucht man kein Verderben derselben durch den Transport oder durch Feuchtigkeit zu befürchten. Diese Vortheile werden aber mehr als aufgewogen durch große Nachtheile, die nach zahlreichen in verschiedenen Ländern angestellten Versuchen auf die Anwendung der Schießbaumwolle zum Militairbedarf haben verzichten lassen. Am meisten steht ihrer Anwendung der Umstand entgegen, daß sie vermöge ihrer ganz plötzlichen Verbrennung und Verwandlung in Gas leicht die Geschütze sprengt (§ 624), oder dieselben doch jedenfalls viel mehr angreift als gewöhnliches Pulver. Ihr Preis kommt 6 mal so hoch als der des Schießpulvers. Endlich hat ihre Darstellung im Großen schon zu mehreren be-

deutenden Unglücksfällen geführt, die indessen bei einer gut geleiteten Fabrikation wohl zu vermeiden sein würden.

Vergleichende Versuche, die man in Bergwerken mit Schießbaumwolle und Minenpulver angestellt hat, haben ergeben, daß die Sprengkraft der ersteren ungefähr 4mal größer ist, als die des Pulvers, und daß sich unter gleichzeitiger Verminderung der Kosten die Kraft noch bedeutend steigern läßt, wenn man der Schießbaumwolle 8 Zehntel ihres Gewichts Salpeter zusetzt. Indessen kommt auch dies neue Gemenge für gleiche Wirkungen noch viel theurer als Schießpulver; es ist bisher sehr zweifelhaft, ob unter den bisherigen Umständen diese explodirenden Stoffe eine ausgedehnte Anwendung finden werden.

§ 1311. Die ätherische Auflösung der Schießbaumwolle hinterläßt nach dem Verdunsten eine durchsichtige, in Wasser unlösliche Substanz, die sich an die Fläche, worauf sie eintrocknet, fest anlegt. Man hat davon in der Chirurgie eine glückliche Anwendung gemacht und diese Auflösung Collodium genannt. Um es darzustellen, ändert man das Verfahren der Darstellung der Schießbaumwolle etwas ab: man taucht die Baumwolle in ein Gemenge von 3 Th. concentrirter Schwefelsäure und 2 Th. salpetersaurem Kali; nach 1—2 stündiger Wirkung wird die Baumwolle mit vielem reinen Wasser abgewaschen und wie gewöhnlich getrocknet. Man behandelt das Produkt mit Aether, der 6—8% Alkohol enthält und einen Theil der Schießbaumwolle auflöst. Die syrupdicke Lösung, einige Male auf die Haut gestrichen, läßt auf der Stelle nach dem Verdunsten des Aethers eine luft- und wasserdichte, fest anhängende Decke zurück, die mit Vortheil statt des sogenannten englischen Pflasters dienen kann.

Wirkung der Salpetersäure auf die gummiartigen Pflanzenstoffe.

Schleimsäure, $C^6H^4O^7HO$.

§ 1312. Wenn die gummiartigen Pflanzenstoffe mit der gewöhnlichen Salpetersäure erhitzt werden (1287), so entsteht

außer Oxalsäure und Kohlensäure noch eine dritte Säure, die Schleimsäure, die sich durch ihre Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser auszeichnet, weshalb wir schon oben gesagt haben, daß die Bildung dieser Säure ein leichtes Unterscheidungsmittel der gummiartigen Stoffe von Dextrin, Stärke und Pectin gestatte. In der Milch der Säugethiere findet sich eine eigenthümliche Art von Zucker, der **Milchzucker**, der von den bisher betrachteten zuckerartigen Stoffen wesentlich verschieden ist. Der Milchzucker liefert mit Salpetersäure ebenfalls Schleimsäure, und man bedient sich gewöhnlich des Milchzuckers, um diese Säure darzustellen. 1 Th. gepulverter Milchzucker wird mit 6 Th. gewöhnlicher Salpetersäure gekocht, bis sich keine salpetrigen Dämpfe mehr entwickeln. Beim Erkalten setzt sich die Schleimsäure in kleinen körnigen Krystallen ab, die mit kaltem Wasser gewaschen und durch Auflösen in heißem Wasser umkrystallisirt werden. Die so erhaltene reine Schleimsäure fordert 66 Th. siedendes Wasser zur Lösung, in kaltem Wasser ist sie fast unlöslich; sie röthet Lakmustinktur.

Wenn man eine Auflösung von Schleimsäure rasch eindampft, so wird die Säure in eine isomerische Modification umgewandelt; sie löst sich nämlich dann in Alkohol auf, worin die gewöhnliche Säure unlöslich ist. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt sie in abgeplatteten Krystallen, die sich in 17 Th. siedendem Wasser auflösen. Indessen ist diese Modification der Schleimsäure sehr unbeständig und geht rasch wieder über in die gewöhnliche Schleimsäure, wenn man ihre Lösungen erkalten läßt. Die beiden Modificationen der Schleimsäure liefern verschiedene Salze; die der leichter löslichen Säure zeichnen sich auch durch ihre Löslichkeit aus; in der Kälte gehen sie aber auch rasch in Salze der ersten Modification über.

Die schleimsauren Alkalien sind in kaltem Wasser schwer löslich; die andern Salze sind unlöslich. Die Formel des schleimsauren Silberoxydes ist: $AgO.C^6H^4O^7$; demnach muß die Formel der krystallisirten Schleimsäure $C^6H^5O^8$ geschrieben werden: $HO.C^6H^4O^7$.

Wird die Schleimsäure in einer Retorte mit Vorlage

destillirt, so gehen verschiedene empyreumatische Zersetzungsprodukte über, ein kohliger Rückstand bleibt in der Retorte und im Halse der Retorte setzen sich Krystalle einer neuen Säure, der Brenzschleimsäure ab. Man löst diese Krystalle in der Flüssigkeit aus der Vorlage auf, verdampft alles zur Trockne und sublimirt den Rückstand noch einmal, worauf man durch Umkrystallisiren aus der wässrigen Lösung reine Brenzschleimsäure erhält. Sie ist farblos, schmilzt bei 130° und sublimirt bei höherer Temperatur. Sie fordert 26 Th. kaltes und 4 Th. siedendes Wasser zur Lösung. Die brenzschleimsauren Alkalien sind in Wasser sehr leicht löslich, die Salze der alkalischen Erden aber nur sehr wenig.

Das brenzschleimsaure Silberoxyd hat die Formel $AgO.C^{10}H^{3}O^{5}$; die sublimirte Brenzschleimsäure ist: $HO.C^{10}H^{3}O^{5}$.

Produkte der freiwilligen Zersetzung der Cellulose und der anderen allgemeinen Pflanzenstoffe.

§ 1313. Wenn die abgestorbenen Pflanzen der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs und der Feuchtigkeit überlassen bleiben, so verwandeln sie sich in eine braune Masse, die man Humus oder Dammerde zu nennen pflegt, deren eigentliches Wesen bisher aber nur noch sehr unvollkommen bekannt ist. Zu diesen Verwesungsprodukten der Pflanzen gehört auch der Torf, welcher schon stark zersetzt ist, so wie auch die braune erdige Masse, die sich oft in Höhlungen von absterbenden Baumstämmen bildet. Aus diesen verschiedenen Massen hat man bisher hauptsächlich vier Stoffe abgeschieden, die mit denjenigen identisch zu sein scheinen, die man durch Kochen von Zucker mit Säuren erhält; wir haben diese Stoffe beschrieben als Humin, Huminsäure, Ulmin und Ulminsäure. Indessen treten diese Verwesungsprodukte der Pflanzen häufig mit anderem Wassergehalte auf, als die ähnlichen Zersetzungsprodukte des Zuckers.

Die aus dem Torf von Friesland dargestellte Ulminsäure entsprach der Formel $C^{40}H^{16}O^{14}+2HO$; sie enthielt demnach

2 Aeq. Wasser mehr als die Ulminsäure aus Zucker. Ihr Ammoniaksalz hatte die Formel: $NH^4O.C^{40}H^{16}O^{14}$.

Ein schwarzer Torf von Harlem gab ein humussaures Ammoniak, $NH^4O.C^{40}H^{14}O^{12}+3HO$, welches bei 140° kein Wasser verlor, was beim humussauren Ammoniak, aus Zucker bereitet, nicht der Fall ist.

Fossile Brennstoffe.

§ 1314. Im Inneren unserer Erde finden sich ungeheure Massen von brennbaren Stoffen, die für die Metallurgie, den Dampfmaschinenbetrieb und die verschiedensten Zweige der Industrie von unermeßlicher Wichtigkeit sind. Diese Stoffe rühren offenbar von der Zersetzung von Pflanzen her, die entweder an derselben Stelle wuchsen, oder deren Trümmer dorthin vom Wasser geschwemmt wurden. Unsere Torfmoore bieten, wenn auch sehr im Kleinen, ein Beispiel derartiger Bildung dar; zahllose krautartige Pflanzen erleiden dort unter der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs und des Wassers eine freiwillige Zersetzung oder Verwesung, deren verschiedene Stufen sich sehr gut von dem noch völlig krautartigen Torfe bis zu dem erdigen Torfe verfolgen lassen, der nur noch selten erkennbare Reste mit vegetabilischer Structur erkennen läßt.

Die fossilen Brennstoffe der Tertiärformation zeigen oft noch Stücke, von denen die vegetabilische Structur noch ganz vollständig erhalten ist, Holzstücke in ihrer noch ganz unverletzten Gestalt; aber die Masse ist zerreiblich geworden, und läßt sich leicht in ein braunes Pulver verwandeln. Diese Brennstoffe nennt man Braunkohle oder Lignit.

An den fossilen Brennstoffen der älteren Formationen läßt sich meistens die vegetabilische Structur weniger oder gar nicht erkennen. Sie bilden schwarze, glänzende, dichte oder schiefrige Massen, die ein schwarzes oder braunes Pulver geben; man nennt sie Steinkohlen. In der Secundärformation erscheinen sie seltener, aber sehr reichlich in der Uebergangsformation; ihr Vorkommen ist in den oberen Schichten dieser Formation so

gewöhnlich, daß man dasselbe sogar als Charakter dieser Schichten aufgestellt und sie die Kohlenformation oder das Kohlengebirge nennt.

In den unteren Schichten des Uebergangsgebirges ist der fossile Brennstoff meistens sehr dicht, sehr reich an Kohlenstoff, schwer brennbar; beim Glühen in verschlossenen Räumen verliert er wenig flüchtige Stoffe; man nennt ihn Anthracit. Der Anthracit findet sich auch, obgleich selten, in den oberen Lagen des Uebergangsgebirges und selbst im Secundärgebirge.

Die Steinkohlen der Kohlenformation entwickeln beim Glühen viele flüchtige Stoffe und brennbare Gase; oft erleiden sie vor der Zersetzung eine beginnende Schmelzung und die rückständigen Kohlen, die Coaks, erscheinen als eine aufgeblähte Masse. Wenn man auch bei vielen fossilen Brennstoffen die vegetabilische Structur nicht mehr erkennt, so ist deren Abstammung aus dem Pflanzenreiche dennoch nicht zweifelhaft, denn es finden sich an der Grenze der Kohlenlager häufig Schichten von Schiefer oder Thon, und in den Schiefergängen, die da eingeschoben sind, finden sich häufig so wohl erhaltene Pflanzenabdrücke, daß die Botaniker leicht die Pflanzenfamilie bestimmen können, der die ursprüngliche Pflanze angehört hat und theilweise sogar die Flora jener antediluvianischen Zeiten zusammmenzustellen vermögen.

Im Tertiärgebirge findet man noch fossile Brennstoffe von weicher oder leicht schmelzbarer Beschaffenheit, die in unregelmäßigen Stöcken oder Arten von Schichten vorkommen und ähnliche Lagerungsverhältnisse darbieten, wie die Braunkohlen; bisweilen tränken sie auch Schichten von Schiefer oder Thon, die verschiedenen geologischen Formationen angehören; diese scheinen von der Zersetzung anderer im Schooß der Erde liegender Kohlenlager durch Wirkung der Hitze herzurühren. Derartige Stoffe bezeichnet man im Allgemeinen mit dem Namen Bitumen. Einige von ihnen enthalten viel Stickstoff; sie haben einen unangenehmen Geruch und geben bei der Destillation viel kohlensaures Ammoniak. Solche Substanzen scheinen Verwesungsprodukte thierischer Stoffe, vorzüglich von Fischen zu

sein, von denen sich gewöhnlich zahlreiche Abdrücke in den benachbarten Gesteinen finden.

§ 1315. Nach ihrer technischen Anwendung pflegt man die Steinkohlen in fünf Klassen zu theilen:

1) Anthracite;
2) Fette und feste oder harte Steinkohlen;
3) Fette Schmiedekohlen;
4) Fette Steinkohlen mit langer Flamme;
5) Trockne Steinkohlen mit langer Flamme.

1) Die Anthracite ändern beim Glühen kaum ihr Ansehen; die Bruchstücke behalten ihre frischen Kanten und backen nicht zusammen. Sie haben Glasglanz und spielen an der Oberfläche bisweilen mit Regenbogenfarben; ihr Pulver ist entweder rein schwarz oder grauschwarz. Sie verbrennen schwierig; wird aber durch passende Vorrichtungen ihre Verbrennung gehörig ausgeführt, so entwickeln sie sehr hohe Hitze. Beim Erhitzen zerfällt mancher Anthracit zu Pulver oder Grus, was seiner Anwendung am meisten hinderlich ist. In den Hohöfen verlangt der Anthracit ein sehr starkes Gebläse, und man kann dort nur denjenigen Anthracit gebrauchen, der nicht gar zu leicht zu Pulver zerfällt, weil sich sonst der Schacht leicht verstopfen würde. Wie wir gesehn haben (Bd. III. § 1072) benutzt man in Wales den Anthracit als Brennstoff für die Flammöfen. Die Flamme, welche der Brennstoff in diesem Falle giebt, rührt aber nicht von den verbrennenden flüchtigen Substanzen her, die durch die Hitze etwa entwickelt würden, denn deren Menge ist äußerst gering, sondern von Kohlenoxydgas, was sich bildet, indem die Luft durch eine dicke Lage von Brennmaterial hindurchstreicht.

2) Die fetten und festen oder harten Steinkohlen geben aufgeblähte metallglänzende Coaks, die aber weniger aufgeblasen und viel dichter sind als die Coaks aus Schmiedekohlen. Sie sind vorzüglich geschätzt für solche metallurgische Arbeiten, die ein lebhaftes und anhaltendes Feuer verlangen; sie geben die besten Coaks für die Hohöfen. Ihr Pulver ist braunschwarz.

3) Die fetten Schmiedekohlen geben sehr stark aufgeblähte

metallglänzende Kohlen. Sie sind am meisten geschätzt für Schmiedearbeiten, weil sie eine sehr hohe Hitze geben und weil der Arbeiter aus ihnen mitten im Feuer leicht kleine Gewölbe bilden kann, unter denen er die zu schmiedenden Stücke erhitzt. Die Schmiedekohlen sind schön schwarz, von eigenthümlichem Fettglanz; ihr Pulver ist braun. Sie sind meistens leicht zerbrechlich und zerspringen in kleine würfelförmige Stücke, die im Feuer leicht zusammenbacken.

4) Die fetten Steinkohlen mit langer Flamme geben meistens metallglänzende und aufgeblähte Coaks, wenn gleich nicht so stark wie die Schmiedekohlen; man erkennt in ihnen häufig noch die verschiedenen Stücke der zu den Coaks verwendeten Steinkohlen; stets backen aber die einzelnen Stücke recht gut an einander. Diese Steinkohlen sind sehr gesucht für den Bedarf von Flammöfen, wo man, wie beim Puddeln, ein lebhaftes Feuer nöthig hat. Auch zur Heizung von Stubenöfen sind sie sehr geeignet, und werden auch zur Leuchtgas-Bereitung vorgezogen. Sie liefern oft für die Hohöfen gute Coaks, aber geringe Ausbeute. Ihr Pulver ist braun, wie das der Schmiedekohlen. Als Typus dieser Klasse Steinkohlen kann der sogenannte flénu de Mons gelten.

5) Die trocknen Steinkohlen mit langer Flamme geben metallglänzende, nicht aufgeblähte und kaum backende Coaks; die verschiedenen Bruchstücke hängen nach dem Glühen nur schwach zusammen. Diese Steinkohlen eignen sich noch gut zur Kesselheizung und geben eine lange aber rasch verschwindende Flamme uud bei weitem schwächere Hitze, als die vorigen Arten von Steinkohlen.

§ 1316. Die Elementaranalyse giebt leicht die verschiedenen Eigenschaften der Kohle zu erkennen, und kann sehr wohl angeben, wozu die Kohle am besten zu benutzen ist. Diese Analyse wird wie die der organischen Substanzen (§ 1210 u. d. folg.) ausgeführt; da die Steinkohlen aber meistens sehr schwer verbrennlich sind, so muß man am Ende des Versuches zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs einen Strom von Sauerstoffgas durch das Verbrennungsrohr streichen lassen, um

die letzten Spuren von Kohle zu verbrennen. Die organische Analyse der fossilen Brennstoffe giebt ihren Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff; es muß nun noch ihr sehr wechselnder Gehalt an den unorganischen Stoffen bestimmt werden, die nach dem Verbrennen der Kohle als Asche zurückbleiben.

Um diesen Aschengehalt zu bestimmen, verbrennt man 2 Gramm des Brennstoffs in einem dünnen Platintiegel über der Weingeistlampe und wägt die rückständige Asche. Nur beim Anthracit, der sehr schwer verbrennlich ist, bietet diese Aschenbestimmung Schwierigkeiten dar und verlangt viel längere Zeit. Sehr rasch läßt sich die Einäscherung ausführen, wenn man den grob gepulverten Anthracit in einem Platinschiffchen im Sauerstoffgas-Strom in einem Porzellanrohr verbrennt.

Die Bestandtheile der Asche müssen dann noch sorgfältig geprüft werden; die Steinkohlen des Kohlengebirges hinterlassen oft thonreiche Asche; in diesem Falle giebt man häufig dem Brennstoffe eine unrichtige Zusammensetzung, indem man das Wasser, welches der Thon erst im Rothglühen abgiebt, als Wasserstoff und Sauerstoff unter den Bestandtheilen der Kohle aufführt, während doch beide schon verbunden als Wasser im Thon vorhanden waren. Ist der Thongehalt nur gering, so kann dieser Fehler wohl unbeachtet bleiben, bisweilen wird er aber von Bedeutung, wenn der Thongehalt beträchtlich wird. Oft enthält die Asche auch Eisensesquioxyd; gewöhnlich ist das Eisen aber in den Steinkohlen nicht als Eisensesquioxyd, sondern als Schwefelkies enthalten; die Analyse wird dann aus zwei Gründen ungenau: der Aschengehalt wird zu gering gefunden, weil das Eisensesquioxyd, was aus einer gewissen Menge von Schwefelkies durch Rösten erhalten wird, weniger wiegt, als der Schwefelkies; dann bildet sich aber auch leicht durch Verbrennung des Schwefels schweflige Säure, die die Bestimmung des Wasserstoffs und Kohlenstoffs ungenau machen kann. Um dieser zweiten Fehlerquelle vorzubeugen, legt man in das Verbrennungsrohr an das vordere Ende vor das Kupferoxyd eine 1—2 Decimeter lange Schicht von Bleioxyd, wodurch alle schweflige Säure vollständig zurückgehalten wird (§ 1216). Zur Ermittlung des

Gehaltes der Steinkohle an Schwefelkies bestimmt man einerseits das Eisensesquioxyd in der Asche, andererseits den Schwefelgehalt aus der Menge von Schwefelsäure, die ein bekanntes Gewicht des Brennstoffs giebt, wenn er sehr fein gepulvert mit rauchender Salpetersäure behandelt wird, oder mit gewöhnlicher Salpetersäure, in die man von Zeit zu Zeit kleine Stückchen von chlorsaurem Kali einträgt. Natürlich werden diese Bestimmungen nur dann erforderlich, wenn der Brennstoff viel Asche giebt und wenn die Asche sehr eisenhaltig ist.

Die Asche der Brennstoffe aus dem Secundär- und Tertiärgebirge ist oft sehr kalkreich; man muß die Asche dann vor der Wägung mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak benetzen und bei mäßiger Hitze trocknen. Aber die Bestimmung des Kohlenstoffs wird in diesem Falle ungenau, indem der kohlensaure Kalk in Berührung mit dem Kupferoxyde einen Theil seiner Kohlensäure verliert. Man muß dann die Kohle statt mit Kupferoxyd mit chromsaurem Bleioxyd innig und reichlich gemengt verbrennen; die Kohle muß vorher zu einem unfühlbaren Pulver zerrieben werden (§ 1216); es wird dann alle Kohlensäure des kohlensauren Kalks ausgetrieben und mit der durch Verbrennung der Kohle gebildeten Kohlensäure gleichzeitig erhalten; man zieht deshalb die Menge der Kohlensäure ab, welche eine besondere Bestimmung in den kohlensauren Salzen der Asche ergeben hat.

Die fossilen Brennstoffe halten auch 1—2 % hygrometrisches Wasser zurück, was man vorher durch Trocknen im Luftbade bei 130—140° sorgfältig entfernen muß.

§ 1317. Ein wesentlicher Punkt für die vollständige Kenntniß der Beschaffenheit einer Steinkohle ist die Bestimmung des Gewichtes der Coaks, die sie beim Glühen liefert. Wenn die Resultate unter einander vergleichbar sein sollen, so muß dies Glühen natürlich stets unter gleichen Verhältnissen ausgeführt werden, weil Qualität und Quantität der Coaks stets auch von dem Verfahren beim Glühen abhängig ist. Am besten bringt man 5 Gr. Steinkohle in Stückchen in einen dünnen Platintiegel mit gut schließendem Deckel und erhitzt darin rasch

über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge zum Rothglühen, was dann 8 Minuten lang unterhalten wird, worauf man den Tiegel ohne zu öffnen rasch erkalten läßt. Nach der Wägung der Coaks wird ihre Beschaffenheit sorgfältig untersucht.

§ 1318. Oft berechnet man die Heizkraft der Brennstoffe nach ihrer chemischen Zusammensetzung; man nimmt dann an, daß diese Kraft gleich ist der Summe der Heizkraft des Kohlenstoffs und der des Wasserstoffs, die man erhält, wenn man von der Gesammtmenge des Wasserstoffs diejenige abzieht, die mit dem Sauerstoff Wasser bilden würde. Diese Hypothese ist zwar in Wirklichkeit nicht bestätigt, aber man kann sie annehmen, wenn es sich nur darum handelt, annähernd die Heizkraft verschiedener Brennstoffe zu vergleichen.

Gewöhnlich wird diese Vergleichung in einer anderen Weise ausgeführt; man nimmt an, daß die Heizkraft der Brennstoffe ihrer reducirenden Kraft proportional sei, d. h. der Menge eines und desselben Oxydes, was sie zu Metall zu reduciren vermögen. Man bringt in einen irdenen Tiegel ein inniges Gemenge von 1 Gr. feingepulvertem Brennstoff mit 40 Gr. Bleiglätte; das Ganze bedeckt man mit 20 Gr. Glätte; man drückt es gehörig fest ein in den Tiegel, legt den Deckel auf

	Bezeichnung des Brennstoffs.	Fundort.	Beschaffenheit der Coaks und andere Bemerkungen.
Uebergangs-formation.	I. Anthracit.	Pensylvanien .	Findet sich in einem Uebergangsschiefer; Bruch glasig; Coaks pulverig
		Wales . . .	Im unteren Theile des Steinkohlengebirges; Bruch glasig und muschlig; Coaks pulverig . . . . .
		Mayenne . .	Im Uebergangsthonschiefer; Bruch glasig und muschlig; Coaks nicht backend . . . .
		Rolduc . . .	Im unteren Theile des Steinkohlengebirges; Glasglanz, aber blättrige Textur; Coaks schwach backend .

und erhitzt nun rasch zum Rothglühen. Nach dem Erkalten zerschlägt man den Tiegel und wägt den Bleikuchen, der sich leicht von der Schlacke aus Glätte reinigen läßt. Man nimmt an, daß die Heizkraft der Brennstoffe der Menge von Blei proportional ist, die hiebei reducirt wird. Diese Annahme ist nicht ganz richtig, weil die Brennstoffe schon vor dem Erhitzen bis zu der Temperatur, wobei die Gase das Bleioxyd reduciren, einige flüchtige reducirende Stoffe verlieren; die Menge dieser Stoffe ist reichlicher bei den Kohlen jüngerer Bildung, d. h. bei denen, die am meisten Sauerstoff enthalten.

§ 1319. Die folgende Tabelle giebt die Zusammensetzung sehr vieler fossilen Brennstoffe aus verschiedenen geologischen Lagerstätten; man wählte dazu die am besten charakterisirten und bezüglich ihrer technischen Anwendung am besten gekannten Arten. Ferner wurden zu diesen Bestimmungen die am wenigsten aschehaltigen Stücke gewählt; damit nicht durch diese die Zusammensetzung des Brennstoffs selbst zweifelhaft werde.

Man findet darin: 1) die wirkliche Zusammensetzung des Brennstoffs, so wie die Analyse sie gegeben hat; 2) die nach Abrechnung der darin enthaltenen Asche berechnete Zusammensetzung.

Dichtigkeit.	Ausbeute an Coaks.	Elementar-Zusammensetzung.				Berechnete Zusammensetzung nach Abzug der Asche.		
		Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff und Stickstoff.	Asche.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff und Stickstoff.
1,462	89,5	89,21	2,43	3,69	4,67	93 59	2,55	3,86
1,348	91,3	91,29	3,33	4,80	1,58	92,76	3.38	3,86
1,367	90.9	90,72	3,92	4.42	0,94	91,58	3,96	4,46
1.343	89,1	90,20	4,18	3,37	2,25	92,28	4 28	3,44

	Bezeichnung des Brennstoffs.	Fundort.	Beschaffenheit der Coaks und andere Bemerkungen.
Uebergangsformation.	II. Fette und harte Steinkohle.	Blais (Roche-belle) . . .	Kohlensandstein; Bruch uneben, Coaks metallglänzend, etwas aufgebläht .
		Rive-de-Gier (P. Henri) .	Kohlensandstein; Bruch schiefrig; Coaks metallglänzend, aufgebläht
	III. Fette Schmiedekohle.	Rive-de-Gier. 1.	Steinkohlengebirge; schön schwarz; Fettglanz; Coaks metallglänzend, stark aufgebläht . . . . . .
		Rive-de-Gier. 2.	Steinkohlengebirge; schön schwarz; Bruch mehr schiefrig; Coaks etwas weniger aufgebläht . . . . .
		Newcastle . .	Steinkohlengebirge; schön schwarz; Bruch schiefrig und prismatisch; Coaks aufgebläht . . . . . .
	IV. Fette Steinkohle mit langer Flamme.	Flênu de Mons 1.	Steinkohlengebirge; rhomboedrische Stücke; Coaks aufgebläht . . .
		Ebendas. 2. .	Steinkohlengebirge; weniger deutlich rhomboedrisch spaltbar; Coaks aufgebläht . . . .
		Rive-de-Gier. (Cimetière) 1.	Steinkohlengebirge; schwach glänzend; Textur schiefrig; Coaks aufgebläht, aber weniger glänzend . . . .
		Ebendas. 2. .	Steinkohlengebirge; schwach glänzend; Textur schiefrig; Coaks aufgebläht, aber weniger glänzend . . . .
		Rive-de-Gier. Couzen 1. .	Steinkohlengebirge; lebhafter glänzend; Textur sehr schiefrig; Coaks aufgebläht, aber weniger glänzend
		Ebendas. 2. .	Steinkohlengebirge; sehr schwach glänzend; Bruch uneben, nicht schiefrig; Coaks weniger aufgebläht . . .
		Lavaysse . .	Steinkohlengebirge; stark glänzend; Bruch muschlig; Coaks aufgebläht und leicht . . . .
		Lancashire . .	Steinkohlengebirge; Cannel-coal der Engländer; glanzlos; Bruch muschlig; Coaks gesintert und glänzend
		Epinac . . .	Steinkohlengebirge; lebhaft glänzend; Textur schiefrig; Coaks metallglänzend, backend, wenig aufgebläht .
		Commentry .	Steinkohlengeb.; ähnlich dem cannel-coal; Bruch muschlig; Coaks metallglänzend, gesintert . . . .

Dichtigkeit.	Ausbeute an Coaks.	Elementar-Zusammensetzung. Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff und Stickstoff.	Asche.	Berechnete Zusammensetzung nach Abzug der Asche. Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff und Stickstoff.
1,322	77,7	88,05	4,85	5,69	1,41	89,31	4,92	5,77
1,315	76,3	86 65	4,99	5,49	2,96	89.29	5.05	5,66
1,298	68,5	86,25	5,14	6,83	1,78	87,82	5,23	6,95
1,302	69,8	86,59	4,86	7,11	1,44	87,85	4,93	7,22
1,280	—	86,75	5.24	6,61	1,40	87,97	5,31	6,72
1,276	—	83,51	5,29	9,10	2,10	85,30	5,40	9.30
1,292	—	82,72	5,42	8,18	3,68	85,88	5,63	8,49
1,288	70,9	80,92	5,27	10,24	3,57	83,91	5,46	10,63
1,294	69,1	83,67	5,61	7,73	2.99	86,25	5,77	7,98
1,298	64,6	81,45	5,59	10,24	2,72	83,73	5,75	10,52
1,311	65,6	80,59	4,99	9,10	5,32	85,12	5,27	9,61
1,284	57,9	81,00	5,27	8,60	5,13	85,38	5,56	9,06
1,317	57,9	82,60	5,66	9.19	2,55	84,63	5,85	9,52
1,353	62,5	80,01	5,10	12,36	2,53	82,08	5,23	12,69
1,319	63,4	81,59	5,29	12,88	0,24	81,79	5,30	12,91

	Bezeichnung des Brennstoffs.	Fundort.	Beschaffenheit der Coaks und andere Bemerkungen.
Uebergangsformation.	V. Trockne Steinkohle mit langer Flamme.	Blanzy . . .	Steinkohlengebirge; Bruch blättrig, Glanz lebhaft; Coaks schwach zusammengesintert, nicht aufgebläht .
Secundärformation. Untere Lagerfolge.	Anthracit.	Lamure . . .	Juraformation; grauschwarz, glasglänzend; Bruch muschlig; Coaks pulverig . . . .
		Macot . . .	Juraformation; grauschwarz, glasglänzend; Coaks pulverig . . .
	Steinkohle.	Obernkirchen .	Juraformation; vom Ansehn der fetten Steinkohlen; Coaks metallglänzend und aufgebläht . . . . .
		Céral . . .	Mergelschichten im untern Oolith; vom Ansehn der langflammenden Steinkohlen; Coaks metallglänzend, gesintert . . . .
		Noroy . . .	Im bunten Mergel; matt schwarz; Bruch uneben; Coaks nicht backend
Secundärformation. Obere Lagerfolge.	Pechkohle .	Saint-Girons	Im grünen Sandstein; sehr glänzend; Bruch muschlig; Coaks metallglänzend, backend . . . .
		Belestat . .	Im grünen Sandstein; sehr glänzend; Bruch muschlig; Coaks metallglänzend, backend . . . .
Tertiärformation.	I. Vollkommene Braunkohle.	Dar . . .	Schön schwarz; Bruch uneben; ohne Holztextur; Coaks nicht backend .
		Bouches-du-Rhône . .	Schiefrig; rein schwarz und glänzend, ohne Holztextur; Coaks nicht backend
		Meißner . .	Glänzend, mit muschligem Bruch; Coaks schwach backend . . . .
		Basses-Alpes .	Schwarz, fettglänzend; Coaks schwach aufgebläht . . . .
	II. Unvollkommene Braunkohle.	Griechenland .	Blättrig, mattschwarz, Zeichen von vegetabilischer Organisation; Coaks nicht backend . . . .
		Cöln . . .	Ambra-Erde, zerreiblich, rothbraunes Pulver; holzige Textur; Coaks nicht backend . . . .
		Uznach . . .	Fossiles Holz; Holztextur; sehr hart

Dichtigkeit.	Ausbeute an Coaks.	Elementar-Zusammensetzung.				Berechnete Zusammensetzung nach Abzug der Asche.		
		Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff und Stickstoff.	Asche.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff und Stickstoff
1,362	57,0	75,43	5,23	17,06	2,28	77,19	5,35	17,46
1,362	89,5	88,54	1,67	5,22	4,57	92,78	1,75	5,47
1,919	88,9	70,51	0,92	2,10	26,47	95,90	1,25	2,85
1,279	77,8	88,27	4,83	5,90	1,00	89,16	4,88	5,96
1,294	53,3	74,35	4,74	10,05	11,86	83,40	5,32	11,28
1,410	51,2	62,41	4,35	14,04	19,20	77,25	5,38	17,37
1,316	42,5	71,94	5,45	18,53	4,08	75,02	5,69	19,29
1,305	42,0	74,38	5,79	18,94	0,89	75,06	5,84	19,10
1,272	49,1	69,52	5,59	19,90	4,99	73,18	5,88	21,14
1,254	41,1	63,01	4,58	18,98	13,43	72,78	5,29	21,93
1,351	48,5	70,73	4,85	22,65	1,77	72,00	4,93	23,07
1,276	49,5	69,05	5,20	22,74	3,01	71,20	5,36	23,44
1,185	38,9	60,36	5,00	25,62	9,02	66,36	5,49	28,15
1,100	36,1	63,42	4,98	27,11	5,49	66,04	5,27	28,69
1,167	—	55,27	5,70	36,84	2,19	56,50	5,83	37,67

	Bezeichnung des Brennstoffs.	Fundort.	Beschaffenheit der Coaks und andere Bemerkungen.
Tertiärformation.	III. Braunkohle, übergehend in Bitumen.	Ellenbogen. .	Dicht, gleichartig; Bruch muschlig; Coaks metallglänzend, sehr leicht .
		Cuba . . .	Sammetschwarz, fettglänzend; Coaks aufgebläht, sehr leicht . . . .
	IV. Asphalt.	Mexico . . .	Schwarz, stark glänzend, sehr stark riechend; schmilzt unter 100°: Coaks sehr aufgebläht . . . . . .
Gegenwärtige Formation.	V. Torf.	Vulcaire . .	In sehr weit zersetztem Zustande; führt noch einige Pflanzenreste . . .
		Long . . .	Dem vorigen ähnlich . . . . .
		Champ-du-Feu	In einem weniger weit zersetzten Zustande, aber wenig Pflanzenreste enthaltend . . . .
	Holz.	. . . . .	Mittlere Zusammensetzung . . . .

§ 1320. Um leicht zu erkennen, wie die Zusammensetzung der fossilen Brennstoffe mit ihrer technischen Qualität und mit ihrem geologischen Alter verschieden ist, muß man die Zahlen der drei letzten Spalten auf den Tabellen mit einander vergleichen, worin die Zusammensetzung nach Abrechnung der Asche gegeben ist. Gehen wir einmal von den Steinkohlen der dritten Klasse, nämlich von den Schmiedekohlen aus und vergleichen damit zunächst die zweite Klasse, die fetten und festen Steinkohlen, so finden wir, bei fast gleichem Gehalte an Wasserstoff, die Menge des Sauerstoffs viel geringer und dagegen mehr Kohlenstoff. In der ersten Klasse, den Anthraciten, finden wir sowohl weniger Wasserstoff als Sauerstoff, dagegen um so mehr Kohlenstoff.

Vergleichen wir aber die Schmiedekohlen mit der vierten Klasse, nämlich mit den fetten langflammenden Steinkohlen, so bemerken wir, daß meistens der Wasserstoff zunimmt,

Dichtigkeit.	Ausbeute an Coaks.	Elementar-Zusammensetzung.				Berechnete Zusammensetzung nach Abzug der Asche.		
		Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff und Stickstoff.	Asche.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff und Stickstoff.
1.157	27,4	72,78	7,46	14,80	4,96	76,58	7,85	15,57
1,197	39,0	74,82	7,25	13,99	3.94	77,88	7,55	14,57
1,063	9,0	78,10	9.30	9,80	2,80	80,34	9,57	10,09
—	—	56,25	5 63	32 54	5,58	59,57	5,96	34,47
—	—	57,29	5,93	32,17	4,61	60,06	6,21	33,73
—	—	57,00	6,11	31,56	5 33	60,21	6,45	33,34
—	—	49,60	5,80	42,56	2,04	50,62	5,94	43,44

daß der Kohlenstoff merklich abnimmt und durch Sauerstoff ersetzt wird. In der fünften Klasse, in den trocknen langflammenden Steinkohlen wächst der Sauerstoffgehalt noch höher, indem der Kohlenstoff entsprechend abnimmt.

Die fetten Steinkohlen gehen auf zweierlei Wegen in trockne über: entweder gehen sie in Anthracit über, indem Wasserstoff und Sauerstoff abnehmen, wobei der Kohlenstoff entsprechend zunimmt; oder in die Brennstoffe neuerer Bildung, die Braunkohlen, worin der Kohlenstoff ab- und der Sauerstoff zunimmt; im letzten Falle wächst also das Verhältniß zwischen Sauerstoff und Wasserstoff.

Vergleichen wir nun die Brennstoffe der Secundärformation mit denen der Steinkohlenformation, so finden wir, daß man in der unteren Lagerfolge jener Formation dieselben Varietäten von Steinkohlen unterscheiden kann wie in der Steinkohlenformation. So besitzen die Anthracite von Lamure und von

Macot aus der unteren Lagerfolge der Juraformation, dieselbe Zusammensetzung wie die der Uebergangsformation; die Steinkohle von Obernkirchen, die ebenfalls aus der Juraformation stammt, zeigt dieselben Eigenschaften und Bestandtheile wie die fetten und festen Kohlen der Kohlenformation. Endlich stellt sich die aus der Juraformation stammende Steinkohle von Céral nach ihrer Zusammensetzung, wie nach ihren technischen Eigenschaften in die Klasse der fetten langflammenden Kohlen.

Die Brennstoffe aus der oberen Lagerfolge der Secundärformation, aus der Kreide, nähern sich dagegen in ihrer Zusammensetzung den Brennstoffen der Tertiärformation oder den Braunkohlen. Diese letzteren unterscheiden sich von denen der älteren Formationen durch ihren geringeren Gehalt an Kohlenstoff und den größeren Gehalt an Sauerstoff. Je jünger si: sind, um so mehr nähert sich ihre Zusammensetzung der des Holzes, um so trockner wird ihre geglühte Kohle; so giebt die Pechkohle aus der Kreide noch metallglänzende gesinterte Coaks, während die Braunkohlen der Tertiärformation nicht metallglänzende Kohlen liefern, deren Bruchstücke nicht an einander hängen, und im Ansehn der Holzkohle gleichen.

Was das Bitumen betrifft, so ist dies offenbar ein Destillationsprodukt älterer Brennstoffe oder es stammt von der freiwilligen Zersetzung thierischer Stoffe; von den eigentlich sogenannten Steinkohlen unterscheidet es sich durch den viel größeren Gehalt an Wasserstoff.

Die alkoholische Gährung.

§ 1321. In den meisten Pflanzentheilen, welche Stärke enthalten, findet sich zugleich ein Stoff, der das Vermögen besitzt, unter günstigen Umständen die Stärke in Zucker zu verwandeln. Oft erscheint dieser Stoff nur zu gewissen Vegetationsepochen. So enthalten die Getreidesaamen zur Zeit der Keimung eine besondere Substanz, die Diastase (§ 1305.), die sich hauptsächlich da findet, wo der Keim aus dem mehligen Kerne hervortritt, und die unter günstigen Umständen die Stärke

sehr rasch in einen löslichen Stoff, Dextrin, und bei längerer Einwirkung, in Zucker verwandelt. Diese nach einander auftretenden Umwandlungsprodukte aus der Stärke haben dieselbe Zusammensetzung wie die Stärke, (nur treten bei der Zuckerbildung noch die Elemente des Wassers zum Dextrin;) sie sind aber leicht löslich in Wasser und können deshalb in dem Safte gelöst in der Pflanze circuliren, und zur Nahrung der jungen Pflanze, zur Bildung von Cellulose dienen, die das Skelett der neuen Pflanze bilden muß.

Die zuckerreichen süßen Früchte enthalten ebenfalls eine besondere Substanz, die man Ferment genannt hat; sie besitzt die Eigenthümlichkeit, den Zucker in Alkohol und Kohlensäure zu zersetzen, wenn zugleich Sauerstoffgas mit der Masse in Berührung kommt und die Temperatur innerhalb gewisser Grenzen bleibt. Wenn man aus unverletzten reifen Weintrauben unter einer mit Quecksilber gefüllten Glocke den Saft auspreßt, so daß keine Luft zutreten kann, so erhält sich der ausgepreßte Saft unter der Glocke mehrere Tage lang ohne die mindeste Veränderung; sobald man aber einige Blasen Sauerstoffgas oder Luft unter die Glocke treten läßt, so beginnt nach einiger Zeit die Entwickelung eines beträchtlichen Volumens von Gas, die nach 2—3 Tagen aufhört. Die Untersuchung des Saftes zeigt dann, daß aller Zucker daraus verschwunden ist, dagegen enthält er eine flüchtige Flüssigkeit, Alkohol. Wenn also der Zucker in der unverletzten Frucht nicht zersetzt wurde, so geschah dies, weil das Ferment, der wirksame Stoff, oder die Stoffe, woraus dasselbe entsteht, noch nicht mit Sauerstoff in Berührung gekommen waren, was als unumgängliche Bedingung für die Einleitung der Gährung feststeht.

Dies Ferment entwickelt sich auch, wenn Pflanzentheile oder thierische Substanzen der freiwilligen Zersetzung überlassen bleiben. Bei der Bierbrauerei bildet sich dies Ferment in großer Menge, es ist die sogenannte Bierhefe oder einfach Hefe; diese Hefe bringt wässrige Zuckerlösung sehr rasch zur Gährung und vollständigen Zersetzung in Alkohol und Kohlensäure. Muskelfleisch, Urin, Leim, Eiweiß, Käse, Legumin, Fleisch-

extrakt, Blut u. a. bringen, wenn sie vorher einige Zeit an feuchter Luft sich selbst überlassen werden und so in beginnende Fäulniß übergehn, Zuckerlösungen ebenfalls zur Gährung und zur Zersetzung in Alkohol und Kohlensäure.

Die verschiedenen beschriebenen Arten von Zucker werden sämmtlich von Hefe in alkoholische Gährung versetzt; man betrachtet dies Verhalten sogar als ein charakteristisches Kennzeichen der eigentlichen Zuckerarten. Unter sonst gleichen Verhältnissen ist die Zeit verschieden, binnen welcher in den Lösungen der verschiedenen Zuckerarten durch Hefe die Gährung erregt wird. Der links drehende Zucker der sauren Früchte, der feste Zucker trockner Früchte und Glykose gehen sehr rasch in Gährung über; Rohrzucker aber langsamer. Die frische Hefe enthält stets ziemlich viel Säure; durch diese wird der Rohrzucker in Fruchtzucker verwandelt; da aber die Pflanzensäuren diese Umwandlung des Rohrzuckers nur langsam bewirken, so ist deshalb die Gährung selbst auch langsam. Die durch Auswaschen von Säure befreite Hefe ist lange Zeit ohne Wirkung auf eine Rohrzuckerlösung und die Gährung beginnt erst, wenn sich neue Mengen von Säure bei der freiwilligen Zersetzung der Hefe in Berührung mit Luft und Wasser gebildet haben. Setzt man aber der Zuckerlösung das saure Waschwasser von der Hefe zu, so läßt sich die allmählige Umwandlung des Rohrzuckers in Fruchtzucker verfolgen, der in Berührung mit Hefe sogleich in Gährung übergeht.

100 Th. Fruchtzucker geben bei der Gährung
48,88 Th. Kohlensäure und
51,12 Th. Alkohol;

wonach also die Elemente der Hefe nicht in die Zersetzung eintreten, die durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$\underset{\text{Zucker.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} = 4CO^2 + \underset{\text{Alkohol.}}{2C^4H^6O^2}.$$

§ 1322. Die Gährung des Zuckers erfolgt nur bei der unmittelbaren Berührung des Zuckers mit der Hefe; folgender

Versuch zeigt dies sehr deutlich: in den weiten Kork einer weitmündigen Flasche A (Fig. 645), worin sich eine Zuckerlösung befindet, wird ein weites an beiden Enden offenes Rohr a b befestigt; das untere Ende b ist mit Fließpapier überbunden. In das Rohr gießt man etwas Bierhefe mit Wasser angerührt. In dem Maaße wie nun die Zuckerlösung in das Rohr ab durch das Papier eindringt, erfolgt eine sehr lebhafte Gährung und eine reichliche Entwickelung von Kohlensäure, während in der Flasche nichts der Art erfolgt, und die darin enthaltene Flüssigkeit beliebig lange unverändert bleibt.

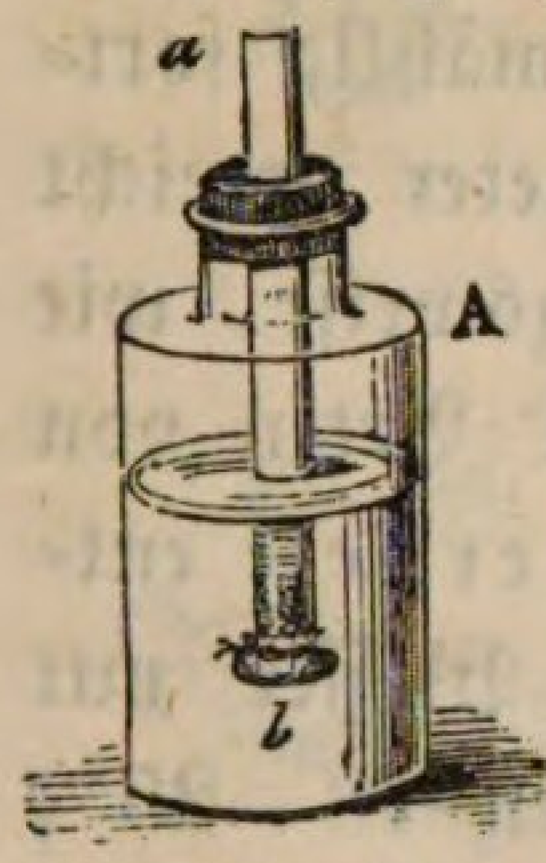


Fig. 645

Während der Zersetzung des Zuckers durch die Gährung wird das Ferment selbst auch zersetzt, so daß also eine sehr geringe Menge dieses wirksamen Stoffes nicht im Stande ist eine beliebig große Menge von Zucker zu zersetzen. Wenn die Menge der Hefe im Verhältniß zum Zucker zu gering ist, so ist die Zersetzung der Hefe vor der des Zuckers vollendet und es bleibt ein Theil des letzteren unverändert in der Lösung zurück. Wenn aber die Hefe überschüssig vorhanden ist, so geht nach beendigter Zersetzung des Zuckers die der Hefe noch fort. Bringt man sie in frisches Zuckerwasser, so versetzt sie dies in Gährung, bis sie endlich völlig zersetzt ist. Um eine rasche Gährung zu bewirken nimmt man auf 1 Th. Rohrzucker am besten 3—4 Th. Wasser und ¼ Th. frischer Hefe; in stärker gesättigten Zuckerlösungen erfolgt die Gährung langsamer, und in gesättigten Lösungen gar nicht. In allen Fällen werden von 100 Th. Zucker nicht mehr als 2 Th. Ferment zerstört.

Ein geringer Zusatz von schwachen Säuren befördert die Gährung; Alkalien hemmen sie dagegen, oder sie bedingen eine ganz andere Zersetzung.

§ 1323. Das Ferment ist eine Art mikroskopische Pflanze, die sich von selbst in den Organen der Pflanzen, so wie bei zahlreichen faulenden stickstoffhaltigen Stoffen bildet; es bildet sich vorzüglich, wenn man eine Zuckerlösung in Berührung mit eiweißartigen animalischen oder vegetabilischen

Stoffen stehen läßt. Nach einiger Zeit trübt sich die Mischung; es setzen sich kleine eiförmige Körperchen ab, die allmählig fortwachsen bis sie den Durchmesser von 1/10 Millimeter erreicht haben. Man kann sowohl nach ihrer Entwicklungsweise, wie nach ihrer Wirkungsweise auf Zuckerwasser, zwei Arten von Hefe unterscheiden. Die eine, die sogenannte Oberhefe entwickelt sich in einer Mischung von Zucker und Wasser mit eiweißartigen Stoffen bei einer Temperatur zwischen 18—25°; die andere, die sogenannte Unterhefe bildet sich nur bei einer Temperatur zwischen 0° bis 8°. Um die Formen der Hefekügelchen und ihre Entwicklung unter dem Mikroskope zu untersuchen, zertheilt man ein klein Wenig Hefe in einem Aufguß von gekeimter Gerste, und bringt einen Tropfen von dieser Flüssigkeit zwischen zwei Glasplättchen aus dünnem Glase, deren Ränder auf einander gekittet sind, um die Verdunstung des Wassers zu verhüten. So legt man die Plättchen unter das Mikroskop und bringt gerade unter dessen Kreuzfaden ein einziges Hefekügelchen, um dessen Entwickelung zu verfolgen. Die Figg. 646—653 stellen die Anordnung der neuen Ferment-Kügelchen um die erste Mutterzelle 1 dar, wenn die Temperatur gegen 19° ist. Während der 2 ersten Stunden zeigte die Kugel 1 (Fig. 646) nichts besonderes; dann wurde an einem Punkte der Oberfläche ein Bläschen vorgetrieben, was sich binnen 6 Stunden zu einem der Mutterzelle gleich großen Kügelchen entwickelt (Fig. 647). Auf der äußern Wand der zweiten Zelle entstand dann bald eine dritte, ebenso wie die zweite auf der ersten entstanden war, und so fort (Fig. 648 und 649). Nach 3 Tagen hatten sich 30 Kügelchen (Fig. 653) um die erste Kugel 1 gebildet; den vierten Tag entstand noch eins, an den folgenden Tagen zeigte sich nichts mehr; wahrscheinlich waren die zu ihrer Bildung nothwendigen eiweißartigen Substanzen verzehrt. Man konnte hierbei 6 verschiedene Generationen verfolgen, die in den Figuren durch Ziffern bezeichnet sind, in der Reihe wie sie entstanden. Die verschiedenen Kügelchen hängen zwar an einander; aber es scheint nicht, als ob sie unter einander in Communication ständen.



Fig. 646.



Fig. 647.



Fig. 648.

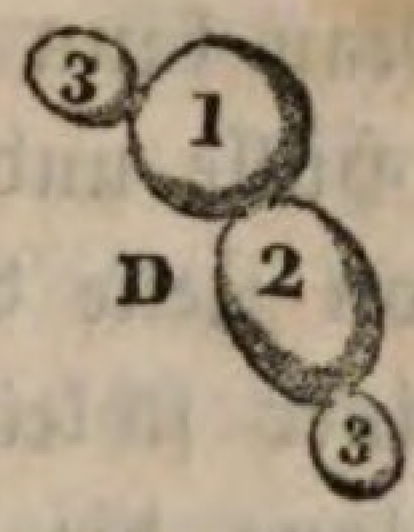


Fig. 649.

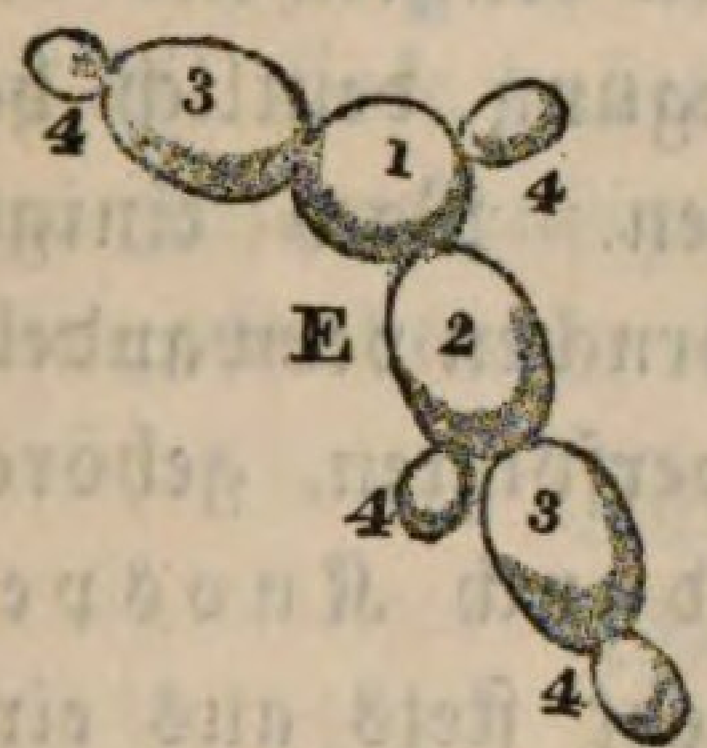


Fig. 650.



Fig. 651.



Fig. 652.

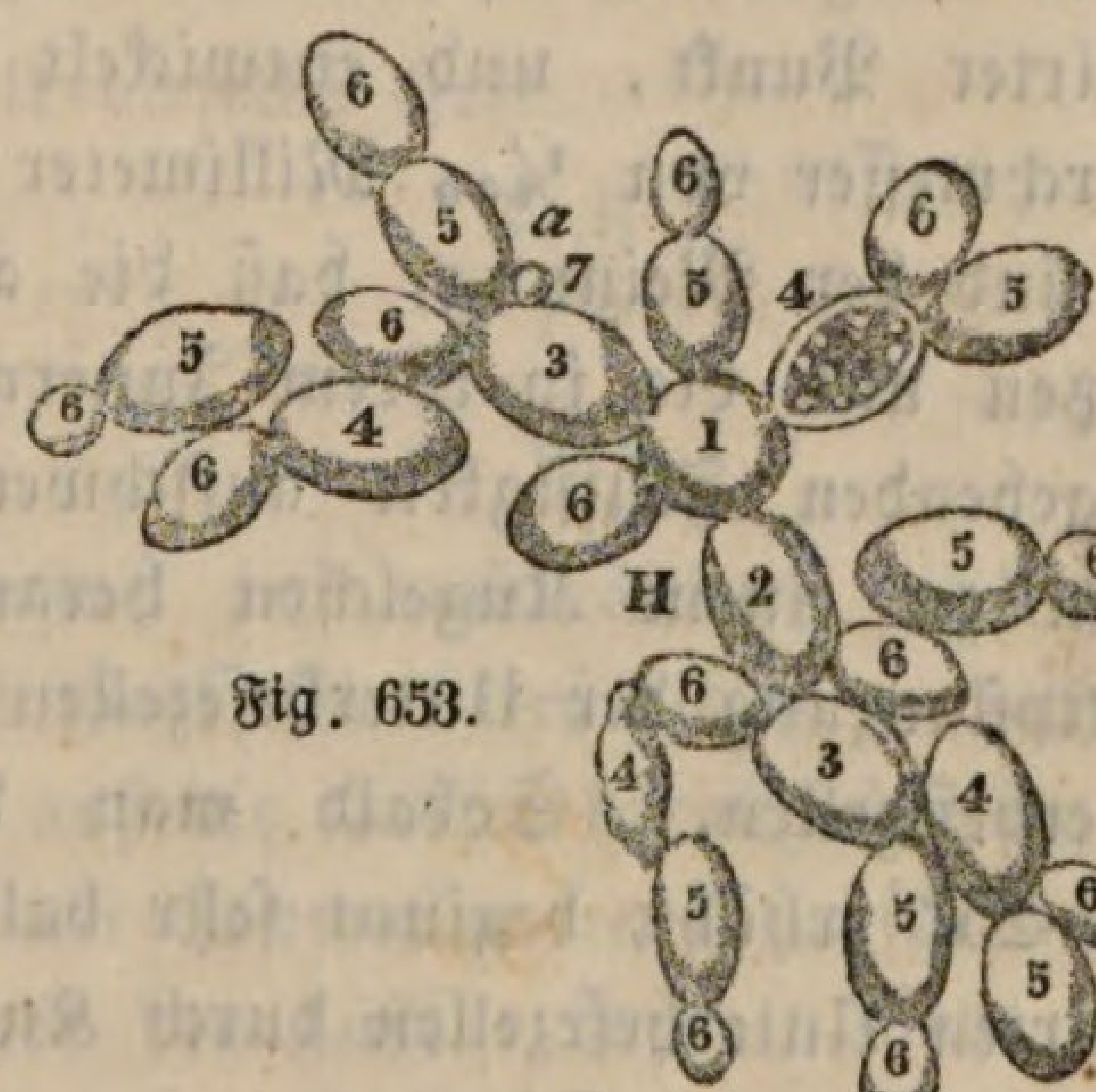


Fig. 653.

Es ergiebt sich hieraus, daß nicht allein der Zucker zersetzt wird, wenn man ihn mit Ferment und einem eiweißartigen Stoffe zusammen gähren läßt, sondern daß auch die eiweißartige Substanz Umwandlungen erleidet und endlich in Hefe verwandelt wird. Diese Thatsache erklärt es, daß man beim Bierbrauen am Ende der Arbeit 7—8 mal mehr Hefe bekommt als man anfangs zugesetzt hat. Diese Hefe wird sorgfältig gesammelt und zur Erregung verschiedener anderer Gährungen benutzt, vorzüglich zum Brodbacken.

Man kann leicht erkennen, daß jedes Kügelchen aus einer festen Hülle und einem flüssigen Inhalte besteht; es stellt eine Art von Zelle dar, auf deren Innenwänden sich eine Schicht von einer schleimigen Substanz befindet. Wenn man einige Tage lang die völlig ausgebildeten Kügelchen betrachtet, so erkennt man, daß sich im Innern eines jeden Kügelchens viel kleinere Körnchen bilden, deren rasche Bewegung deutlich beweist, daß sie in einer Flüssigkeit schwimmen. Nach einiger Zeit hat sich der flüssige Inhalt gänzlich in Körnchen verwandelt.

Die Kügelchen, deren Entwickelung wir verfolgten, gehören der Oberhefe an; man sieht, daß sie sich durch Knospen auf einander vermehren. Die Unterhefe besteht stets aus einzelnen Körnern, die in der Flüssigkeit vertheilt sind. Ihre Bildung läßt sich auf dieselbe Weise beobachten, wie die der Oberhefe, nur muß dabei die Temperatur nicht über 7—8° steigen. Jedes Kügelchen erscheint anfangs in der Flüssigkeit als ein isolirter Punkt, und entwickelt sich allmählig bis er einen Durchmesser von $\frac{1}{100}$ Millimeter erlangt hat. Einige Beobachter sind der Meinung, daß die alten Kügelchen von Unterhefe platzen und die in ihrem Innern enthaltenen Körnchen in der umgebenden Flüssigkeit aufschwemmen; jedes Körnchen sollte dann zu einem Kügelchen heranwachsen. Danach wäre die Fortpflanzung der Unterhefezellen ganz verschieden von der der Oberhefezellen. Sobald man die Temperatur von 7° auf 20—25° erhöht, beginnt sehr bald die Vermehrung der bisher isolirten Unterhefezellen durch Knospenbildung, und somit die Erzeugung von Oberhefe.

§ 1324. Auch die Art der Wirkung beider Hefearten auf Zuckerlösungen ist sehr verschieden. Oberhefe erregt eine viel lebhaftere Gährung mit sehr reichlicher Entwickelung von Kohlensäure; die Hefe kommt dabei in der Flüssigkeit in starke Beweguung und steigt an die Oberfläche. Viel langsamer wirkt die Unterhefe; oft verstreichen 2—3 Monate ehe aller Zucker durch sie in Alkohol und Kohlensäure zerlegt ist; das Ferment wird dabei durch keine heftige Bewegung aufgerührt und nach oben geführt, sondern es setzt sich ruhig am Boden

ab. Die Unterhefe wird zum Brauen verschiedener Biere benutzt, vorzüglich zu den bairischen Bieren.

Es ist noch nicht gelungen unter dem Mikroskope die Umwandlungen zu verfolgen, welche die Hefe bei der Gährung des Zuckers erleidet, weil die Entwickelung der Kohlensäure diese Beobachtung höchst schwierig macht. Man hat nur erkannt, daß die Hefe dabei etwa um ¼ ihres Gewichtes zunimmt. Auch ihre Zusammensetzung ist verändert. In der frischen Hefe hat man gefunden:

Kohlenstoff	47,3
Wasserstoff	6,6
Stickstoff	10,0
Sauerstoff	35,0

und noch etwas Schwefel, Phosphor und einige unorganische Stoffe, wie Kali und Kalk.

Nach der Gährung enthielt dieselbe Hefe:

Kohlenstoff	47,6
Wasserstoff	7,2
Stickstoff	5,0

Während also der Kohlenstoff fast unverändert geblieben ist, hat sich die Menge des Wasserstoffs beträchtlich vermehrt, der Stickstoffgehalt ist dagegen auf die Hälfte herabgesunken.

Wenn man Hefekügelchen mit Jodwasser benetzt, so bleibt die äußere Hülle ungefärbt, aber der flüssige Inhalt färbt sich gelbbraun, man sieht dies leicht, wenn man die Kügelchen zwischen zwei Glasplatten zerquetscht; die Hüllen verhalten sich wie Cellulose. Wenn man etwas Hefe sich mit einer Zuckerlösung völlig zersetzen läßt, den Rückstand im Mörser zerreibt und gänzlich mit Wasser, Alkohol und Aether erschöpft, so bleibt ein weißes Pulver zurück, was mit Schwefelsäure Zucker giebt und in Alkalien unlöslich ist, worin sich dagegen die eiweißartigen Stoffe der Hefe leicht auflösen.

§ 1325. Im luftleeren Raume oder bei niedriger Temperatur getrocknet, stellt die Hefe eine harte, hornartige, durch-

scheinende, röthlichgraue Masse dar; sie hat ihr Vermögen, Zucker in Gährung zu versetzen, durch diese Trocknung nicht verloren, denn wenn sie einige Zeit mit Wasser digerirt wird, so erlangt sie diese Fähigkeit rasch wieder. Wird sie aber mit Wasser einige Augenblicke gekocht, so verliert sie diese Eigenschaft; jedoch kann sie dieselbe wieder erlangen, falls sie nicht gar zu lange dieser Temperatur von 100° ausgesetzt war, wenn man sie einige Zeit an der Luft liegen läßt. Alkohol, Kochsalz, Zucker in großem Ueberschuß, Quecksilberoxyd, Quecksilberchlorid, Holzessig, schweflige Säure, salpetersaures Silberoxyd, ätherische Oele, u. v. a. zerstören die Gährung-erregende Kraft der Hefe. Dagegen haben einige andere Stoffe, die auf thierische Organismen wie starke Gifte wirken, wie arsenige Säure, Brechweinstein u. a., diese Wirkung nicht; es ist hierbei zu beachten, daß diese Stoffe auch nicht die Entwickelung gewisser mikroskopischer Pflanzen hindern; in Auflösungen von Brechweinstein, die an der Luft stehen bleiben, entwickeln sich sehr rasch Conferven.

Wie die Hefe den Zucker in Alkohol und Kohlensäure zerlegt, ist bisher noch unerklärt. Einige Chemiker schreiben der Wirkung der Lebenskraft die Entwickelung und allmählige Verwandlung der Fermentkügelchen zu; andere halten die Wirkung der Hefe für eine einfache Contact-Wirkung, wonach der Zucker durch die bloße Berührung der Hefezellen ebenso zersetzt würde, wie manche andere unorganische Verbindungen bei der Berührung mit gewissen unorganischen Substanzen zersetzt werden. So bewirkt das Manganbioxyd die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in Wasser und Sauerstoff, ohne dabei selbst irgend eine Aenderung zu erleiden; das chlorsaure Kali wird beim Erhitzen für sich allein erst bei 500—600° zersetzt, mengt man es aber innig mit Kupferoxyd oder Manganbioxyd, so erfolgt die Zersetzung bei viel niedrigerer Temperatur; das beigemengte Oxyd hat dabei aber durchaus keine wahrnehmbare Aenderung erlitten. Nach einer dritten Ansicht sind die Molecularbewegungen, worin sich die Bestandtheile des Fermentes während ihrer allmähligen Umwandlung befinden, der hauptsächliche

Grund für die Zersetzung des Zuckers; indem sich diese Bewegung den Zuckertheilchen mittheilt, werden sie aus ihrer Gleichgewichtslage gebracht und sie gruppiren sich zu neuen festeren Verbindungen. Wir begnügen uns damit, das Sicherste, was über die alkoholische Gährung bekannt ist, angeführt zu haben, und wagen nicht über diese räthselhafte Erscheinung eine Erklärung zu geben, die noch viel zu wenig bekannt ist, als daß man eine Theorie über sie auf festem Grunde aufstellen könnte.

Alkohol, $C^4H^6O^2$.

§ 1326. Wie wir gesehen haben, geht eine Zuckerlösung, nachdem sie einige Zeit mit Bierhefe in Berührung gewesen ist, in Gährung über und zerfällt in Kohlensäure und Alkohol; dieselbe Zersetzung erleidet der Zucker von selbst im Zuckersafte mancher Früchte, vorzüglich der Trauben, Aepfel, Birnen, Kirschen, Stachelbeeren u. s. w., wenn der ausgepreßte Saft mit der Luft in Berührung kommt; ferner erfolgt dieselbe Gährung, wenn die zuckerhaltigen Lösungen, die sich bei Einwirkung der Diastase auf Stärke bilden, mit Hefe in Berührung kommen. Wenn man aus der gegohrnen Flüssigkeit den Alkohol gewinnen will, so destillirt man sie, wobei dann der leichter flüchtige Alkohol mehr im Anfange der Destillation übergeht. Destillirt man Wein, Bier, Cider oder andere gegohrene Flüssigkeiten, so sind die zuerst übergegangenen Theile viel reicher an Alkohol als die letzteren; und wenn man die Destillation zur richtigen Zeit unterbricht, so findet sich fast aller Alkohol im Destillate und das meiste Wasser im Rückstande. Man verwendet auf diese Weise die gegohrenen Flüssigkeiten, die man nicht als Getränke verwenden kann.

Durch wiederholte und fractionirte Destillation der überdestillirten Flüssigkeit erhält man nun Destillate, die stets reicher an Alkohol sind; solche Mischungen von Alkohol und Wasser führen je nach ihrem Gehalte an Alkohol verschiedene Namen, wie **Branntwein**, welcher gegen 34% Alkohol, **Weingeist**,

wenn er über 60% enthält. Durch zweckmäßig geleitete und fractionirte Destillation läßt sich ein wasserhaltiger Weingeist erhalten mit 85—90% Alkohol; seine Zusammensetzung entspricht dann nahezu dem Verhältnisse:

1 Aeq.	Alkohol, $C^4H^6O^2$ . .	575,00	83,7
1 „	Wasser	112,50	16,3
		687,50	100,0.

Weiter läßt sich die Abscheidung des Wassers durch bloße Destillation nicht ausführen; um das Wasser bei der Destillation zurückzuhalten, muß man irgend eine Substanz zusetzen, die das Wasser zurückhält, ohne dabei auf den Alkohol einzuwirken.

Das beste Verfahren, um wasserfreien Alkohol zu erhalten, besteht darin, daß man frischen Aetzkalk (§ 555) mit Alkohol von 85—90% in einer Flasche übergießt, oft umschüttelt und 24 Stunden stehen läßt. Man unterwirft dann das Ganze der Destillation im Wasserbade, wobei man den Apparat wie in Fig. 149 einrichtet und bis zur Trockne destillirt. Der so erhaltene Alkohol ist noch nicht ganz wasserfrei und muß noch einmal wie vorher behandelt werden. Oft sieht man sich sogar genöthigt zur Abscheidung des letzten Wassers in dem fast entwässerten Alkohol geschmolzenes Aetzkali aufzulösen und über freiem Feuer oder im Chlorcalciumbade ¾ der Flüssigkeit abzudestilliren. So erhält man *wasserfreien* oder *absoluten* Alkohol. So erhalten besitzt er aber einen unangenehmen Geruch, der von einem flüchtigen Oele herrührt, welches sich in geringer Menge bei der Einwirkung der Luft auf Alkohol in Berührung mit Alkalien bildet. Die im Destillirgefäße zurückgebliebene braune Lösung enthält etwas harzige Substanz, die ebenfalls unter jenen Verhältnissen entstanden ist.

§ 1327. Der absolute Alkohol ist eine farblose Flüssigkeit, dünnflüssiger als Wasser, von brennendem Geschmacke und angenehmen Geruch. Er wird bei —90° noch nicht fest; unter einem Atmosphärendrucke von 760 Millim. siedet der Alkohol bei 78,4°. Seine Dampfdichte ist, auf die Luft bezogen 1,5890. Seine Dichtigkeit ist

bei 0°	0,8151
5	0,8108
10	0,8065
15	0,8021
20	0,7978
25	0,7933

Der Alkohol besteht aus

4 Aeq.	Kohlenstoff	300,0	52,65
6 „	Wasserstoff	75,0	12,90
2 „	Sauerstoff	200,0	34,45
		575,0.	100,00.

1 Vol. Alkoholdampf enthält:

1 Vol.	Kohlendampf . .	0,8290
3 „	Wasserstoff . . .	0,2074
½ „	Sauerstoff . . .	0,5526
		1,5890

Sein Aequivalent $C^4H^6O^2$ wird also durch 4 Vol. Dampf ausgedrückt (§ 1237). Wenn man ein Gemenge von Alkohol und Wasser in eine thierische Blase füllt und an die Luft hängt, so läßt die Membran mehr Wasser als Alkohol durch und nach einiger Zeit ist der darin gebliebene Alkohol bedeutend concentrirt.

Der absolute Alkohol zieht an der Luft Feuchtigkeit an. Beim Mischen mit Wasser erfolgt Erwärmung und nachher Contraction des Gemenges. Am stärksten zieht sich ein Gemenge aus

53,7	Vol. Alkohol und
49,8	„ Wasser
103,5	

zusammen; diese 103,5 Vol. erleiden eine Contraction auf 100 Vol. Diese Mischungsverhältnisse entsprechen 6 Aeq. Wasser auf ein Aeq. Alkohol. Mengt man recht kalten absoluten Alkohol mit Schnee, so sinkt die Temperatur auf —37°. Diese Thatsachen deuten auf eine sehr kräftige Verwandtschaft zwischen dem Alkohol und dem Wasser. Der Alkohol brennt

an der Luft mit einer wenig leuchtenden Flamme. An freier Luft verbrennt er vollständig.

Der absolute und noch häufiger der etwas wasserhaltige Alkohol wird im Laboratorium häufig als Lösungsmittel angewandt. Gase löst er meistens reichlicher auf als Wasser. Viele Verbindungen, die sich so leicht in Wasser lösen, daß sie schon an der Luft zerfließen, lösen sich in Alkohol auf, selbst in absolutem; so z. B. Aetzkali, Aetznatron, Chlorcalcium, Chlorstrontium, salpetersaurer Kalk, salpetersaure Magnesia u. s. w. Manche in Wasser nicht sehr leicht lösliche Stoffe werden reichlicher von Alkohol aufgelöst; so das Chlorid, Bromid und Jodid des Quecksilbers. Endlich löst er sehr viele organische Substanzen auf, die in Wasser unlöslich sind. In der analytischen Chemie bedient man sich auch des Alkohols zur Trennung solcher Stoffe, die in Wasser ziemlich gleich, in Alkohol aber sehr ungleich löslich sind; bisweilen wird die Verschiedenheit der Löslichkeit noch durch Zusatz von Aether zum Alkohol gesteigert.

Der Alkohol geht mit mehreren darin löslichen Salzen feste Verbinduugen ein, in denen der Alkohol dieselbe Rolle spielt, wie sonst das Krystallwasser. Solche Verbindungen hat man Alkoholate genannt. Trocknes Chlorcalcium bietet diese Verhältnisse sehr deutlich dar; es erhitzt sich auch beträchtlich, wenn man es mit Alkohol in Berührung bringt.

Manche Stoffe bieten in alkoholischer Lösung ganz andere Reactionen dar, als in wässriger Lösung. So treibt die Essigsäure aus einer wässrigen Lösung von kohlensaurem Kali leicht die Kohlensäure aus; dagegen treibt die Kohlensäure aus dem essigsauren Kali, wenn es in Alkohol gelöst ist, die Essigsäure aus und kohlensaures Kali fällt nieder; die Unlöslichkeit dieses letztern in Alkohol ist der Grund, weßhalb die Ordnung der Verwandtschaften umgekehrt wird.

§ 1328. Mischt man Alkohol mit mehr und mehr Wasser, so nimmt seine Dichtigkeit auch allmählig zu; auf diese Verschiedenheit der Dichtigkeiten hat man verschiedene Verfahrungsarten zur Bestimmung des Gehaltes einer Mischung von

Alkohol und Wasser gegründet. Früher wandte man ein Aräometer, die Spirituswaage von Cartier an, die in reinem Wasser 0° und in absolutem Alkohol 44° angab. Der Zwischenraum zwischen beiden Punkten war in gleiche 44 Theile getheilt. Jetzt bedient man sich eines andern Aräometers, des sogenannten Alkoholometers von Gay-Lussac, dessen Skale direkt den Gehalt an Alkohol in Procenten angiebt. Der Nullpunkt des Instrumentes entspricht reinem Wasser und 100 dem absoluten Alkohol; mehrere mittlere Punkte sind durch Einsenken in Flüssigkeiten von bekannter Zusammensetzung bestimmt. Da das Instrument bei 15° graduirt ist, so geben bei Messungen die abgelesenen Zahlen auch nur dann den wahren Gehalt an, wenn man auch bei 15° gemessen hat. Bei jeder andern Temperatur ist bei der bedeutenden Volumänderung des Alkohols durch Temperaturänderungen eine Correction nothwendig; diese Correctionen sind für die Temperaturänderungen innerhalb gewisser Grenzen berechnet und Tabellen darüber angefertigt.

Nur für reine Mischungen von Alkohol und Wasser kann die Angabe des Alkoholometers gelten; natürlich würde ja jede Anwendung des Aräometers ungenau, sobald die Mischung durch aufgelöste Stoffe, eine größere Dichtigkeit erlangt hat. Mit solchen Lösungen verfährt man folgender Maßen: Man bringt 300 C. C. Probeflüssigkeit in einen kleinen Destillirapparat aus verzinntem Kupferblech und destillirt über der Spirituslampe. Das erhaltene Destillat wird in einen Cylinder gegossen, der nach Cubikcentimetern eingetheilt ist. Sobald 100 C. C. überdestillirt sind, hört man auf; man bringt diesen Inhalt des Cylinders auf 15° und senkt nun das Alkoholometer ein; ⅓ des so gefundenen Alkoholgehalts entspricht dem Gehalte der Probeflüssigkeit.

Wenn eine solche Flüssigkeit sehr arm an Alkohol ist, so braucht man nur 50 C. C. abzudestilliren, um doch ein etwas alkoholreiches Destillat zu erhalten, wo dann die Bestimmung größere Genauigkeit zuläßt; der Alkoholgehalt der Probeflüssigkeit ist dann ⅙ von dem gefundenen. Wenn aber die zu destillirende alkoholische Lösung sehr reich an Alkohol ist, so

destillirt man davon die Hälfte oder ⅔ ab; der Gehalt der ursprünglichen Flüssigkeit ist dann ½ oder ⅔ von dem gefundenen Alkoholgehalte des Destillates.

Auch aus der Temperatur, bei der wasserhaltiger Weingeist zum Sieden kommt, läßt sich sein Alkoholgehalt erkennen. Man muß sich dann Tabellen anfertigen, auf denen neben der Temperatur jedesmal der Gehalt der Mischung angegeben ist, die bei dieser Temperatur anfängt zu sieden. Eine solche Tabelle kann aber nur nach Versuchen, die alle mit dem nämlichen Apparate und genau gekannten Gemengen angestellt sind, verfertigt werden. Dies Verfahren giebt selbst ziemlich genau den Gehalt der gewöhnlichen geistigen Getränke an, weil die geringe Menge des Zuckers und der Salze, die darin enthalten sind, auf den Siedepunkt kaum merkbaren Einfluß ausüben.

Endlich könnte man auf die große Verschiedenheit zwischen Wasser und Alkohol in Betreff ihrer Ausdehnbarkeit ein Verfahren zur Ermittelung des Alkoholgehaltes gründen. Hiezu dient ein pipettenförmiges Thermometer. Das untere Rohr, worin der Behälter endigt, ist sehr kurz, seine Oeffnung läßt sich mit einem Stöpsel durch eine Feder fest verschließen. Die Probeflüssigkeit wird genau auf 25° gebracht, und in sie der Thermometer-Apparat eingetaucht, indem die untere Oeffnung offen ist. Man saugt nun die Flüssigkeit darin auf bis über den Nullpunkt der oberen getheilten Röhre und läßt sie langsam sinken, bis sie genau auf 0 steht. Dann wird der Stöpsel befestigt und der ganze Apparat in Wasser von 50° gesenkt; man bemerkt den Punkt, bis zu dem die Flüssigkeit steigt; dieser Theilstrich ergiebt den Gehalt der Flüssigkeit an Alkohol, weil das Instrument vorher nach Versuchen mit Gemengen aus Alkohol und Wasser von genau bekannter Zusammensetzung getheilt wurde. Dies Verfahren kann auch bei solchen alkoholischen Flüssigkeiten angewandt werden, die Zucker oder Salze enthalten weil diese Substanzen wenig Einfluß auf die Ausdehnbarkeit haben.

Der Alkohol, im wenig wasserhaltigem Zustande, wirkt auf thierische Organismen giftig; in größerer Menge in den

Magen gebracht, kann er tödlich wirken; im verdünnteren Zustande bewirkt er Trunkenheit. In die Venen eingespritzt bewirkt er durch Gerinnung des Eiweißes im Blute fast augenblicklichen Tod.

Produkte der Wirkung von Schwefelsäure auf den Alkohol.

§ 1329. Der Alkohol liefert, wenn er mit Schwefelsäure in Berührung kommt, je nach dem Verhältnisse beider und nach der Temperatur mehrere sehr wichtige Produkte, die wir jetzt näher betrachten werden.

Aetherschwefelsäure (Schwefelweinsäure), $C^4H^5O.2SO^3+HO$.

§ 1330. Wenn man concentrirte Schwefelsäure in absoluten Alkohol gießt, so mischen sich beide Flüssigkeiten unter beträchtlicher Erhitzung und es bildet sich eine eigenthümliche Säure, die Aetherschwefelsäure, früher Schwefelweinsäure genannt. Die passendsten Verhältnisse zur Bildung dieses Produktes sind: 1 Th. Alkohol und 2 Th. Schwefelsäure. Auch mit Alkohol von 85% bildet sie sich noch ziemlich reichlich; nimmt man aber schwächeren Alkohol, so wird von dieser Säure nur sehr wenig gebildet. Bei der Mischung muß man wohl vermeiden, daß sie sich über 70° erhitzt; man gießt deshalb den Alkohol sehr allmählig zu und kühlt die Flüssigkeit stets gut ab. Man verdünnt dann mit Wasser und sättigt mit kohlensaurem Baryt; die freie Schwefelsäure bildet damit unlöslichen schwefelsauren Baryt, die Aetherschwefelsäure giebt aber ein lösliches Barytsalz. Man verdampft die filtrirte Lösung bei gelinder Wärme oder noch besser im luftleeren Raume; so erhält man endlich schöne farblose Krystallblätter vor ätherschwefelsaurem Baryt, von der Formel:

$$BaO.(C^4H^5O.2SO^3)+2HO;$$

durch Trocknen im luftleeren Raume oder bei einer Wärme von

40—50° lassen sich daraus die 2 Aeq. Krystallwasser leicht abscheiden.

Um die Aetherschwefelsäure leicht abzuscheiden, braucht man nur die Auflösung des Barytsalzes tropfenweise mit Schwefelsäure zu versetzen, bis sich kein Niederschlag mehr bildet; die saure Flüssigkeit, an einem kühlen Orte unter der Luftpumpe verdampft, hinterläßt endlich die reine Aetherschwefelsäure als eine syrupdicke Flüssigkeit; ihre Formel ist dann: $HO.(C^4H^5O.2SO^3)$. Die Säure ist sehr leicht zersetzbar, selbst bei gewöhnlicher Temperatur; beim Erwärmen geht die Zersetzung sehr rasch vor sich, und man findet in der Flüssigkeit freie Schwefelsäure.

2 Aeq. wasserfreie Schwefelsäure verbinden sich zwar mit 1 Aeq. Alkohol $C^4H^6O^2$ um Aetherschwefelsäure $C^4H^6O^2.2SO^3$ zu bilden; aber man muß die Formel dieses Körpers schreiben:

$$HO.(C^4H^5O.2SO^3),$$

das 1 Aeq. Wasser ist basisches Wasser, d. h. es kann durch Basen ersetzt werden. Die wasserfreien, ätherschwefelsauren Salze sind zu betrachten als schwefelsaure Doppelsalze von der Basis und von dem Körper C^4H^5O, nämlich Aether, von dem wir gleich sprechen werden, oder von einem mit dem Aether isomerischen Körper.

Alle ätherschwefelsauren Salze sind auflöslich; man bereitet sie leicht durch doppelte Zersetzung, indem man ätherschwefelsauren Baryt so lange mit den schwefelsauren Salzen der betreffenden Basis versetzt als sich noch ein Niederschlag bildet. Sie sind meistens leicht krystallisirbar.

Mit Kali und Ammoniak erhält man krystallisirbare Salze ohne Krystallwasser nach den Formeln:

$$KO.(C^4H^5O.2SO^3),\ NH^4O.(C^4H^5O.2SO^3);$$

Das krystallisirte Kalksalz $CaO(C^4H^5O.2SO^3)+2HO$ verliert sein Wasser unter der Luftpumpe. Aehnlich verhalten sich die krystallisirten Salze

$$CuO.(C^4H^5O.2SO^3)+4HO,$$
$$AgO.(C^4H^5O.2SO^3)+2HO.$$

Die Auflösungen der ätherschwefelsauren Salze werden beim Kochen leicht zerlegt. Die trocknen Salze geben bei der Destillation ein öliges Destillat, das wir später unter dem Namen schweres Weinöl betrachten werden.

Aether, C^4H^5O.

§ 1331. Wenn man ein Gemenge von 2 Th. Alkohol von 85° und 3 Th. concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so bildet sich eine sehr flüchtige Flüssigkeit, der Aether, C^4H^5O. Da der Alkohol die Formel $C^4H^6O^2$ hat, so wird man ganz natürlich darauf geleitet anzunehmen, daß hier der Alkobol 1 Aeq. Wasser an die Schwefelsäure abgiebt, die dies ja stets mit großer Begierde anzieht, und daß so Aether C^4H^5O entsteht; verfolgt man aber den Vorgang etwas näher, so zeigt sich, daß er nicht so einfach ist. Es destillirt nämlich nicht bloß Aether über, sondern gleichzeitig auch Wasser, und zwar eben so viel Wasser

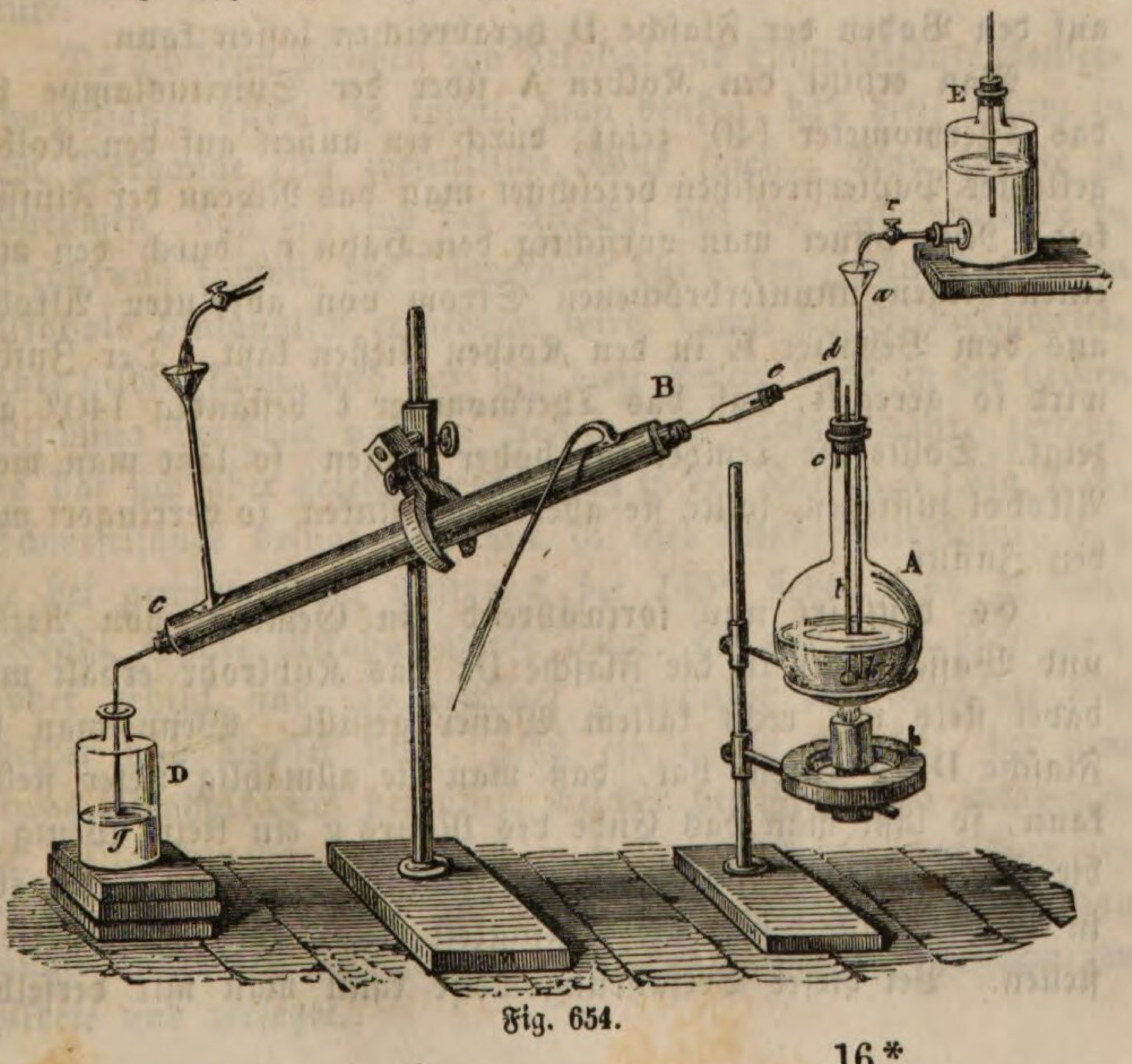


Fig. 654.

als nöthig wäre, um mit dem Aether verbunden wieder Alkohol zu bilden; man kann demnach nicht annehmen, daß aus dem Alkohol durch die wasseranziehende Wirkung der Schwefelsäure Aether gebildet wurde.

Um alle Umstände bei der Aetherbildung gut zu beobachten, richtet man die Arbeit folgendermaßen ein: In den Kolben A (Fig. 654) bringt man 100 Th. concentrirte Schwefelsäure, die also 18,5 Th. Wasser enthält, man setzt noch 20 Th. Wasser und 50 Th. absoluten Alkohol zu. Der Kork des Kolbens ist dreifach durchbohrt; durch ein Loch geht das Thermometer t, dessen Behälter in die Flüssigkeit taucht, im zweiten Loche steckt der Eingußtrichter a, dessen Rohr bis fast auf den Boden des Kolbens reicht, im dritten Loche ist das gebogene Rohr c d e befestigt, dessen Ende c pfeiffenartig schief abgeschnitten ist, damit die verdichteten Tropfen leichter in den Kolben zurückfallen. Das Rohr cde mündet in einen gewöhnlichen Kühlapparat BC; das Ende fg des Kühlrohrs ist gebogen, so daß man es bis auf den Boden der Flasche D herabreichen lassen kann.

Man erhitzt den Kolben A über der Spirituslampe bis das Thermometer 140° zeigt; durch ein außen auf den Kolben geklebtes Papierstreifchen bezeichnet man das Niveau der Flüssigkeit. Nun öffnet man vorsichtig den Hahn r, durch den man einen feinen ununterbrochenen Strom von absoluten Alkohol aus dem Behälter E in den Kolben fließen läßt. Der Zufluß wird so geregelt, daß das Thermometer t beständig 140° anzeigt. Sollte die Temperatur höher steigen, so läßt man mehr Alkohol zufließen, sollte sie aber tiefer sinken, so verringert man den Zufluß.

Es destillirt nun fortwährend ein Gemenge von Aether und Wasser über in die Flasche D; das Kühlrohr erhält man dabei stets mit recht kaltem Wasser gefüllt. Wenn man die Flasche D so gestellt hat, daß man sie allmählig tiefer stellen kann, so läßt man das Ende des Rohrs g ein klein Wenig in die Flüssigkeit der Flasche D eintauchen, man muß dann aber in dem Maaße, wie die Flüssigkeit steigt, die Flasche tiefer stellen. Bei dieser Verfahrungsweise kann man mit derselben

Menge von Schwefelsäure, so zu sagen, unendliche Mengen von Alkohol in Aether verwandeln. Das Gewicht des in der Flasche D aufgesammelten Aethers und Wassers ist genau gleich dem Gewichte des angewandten Alkohols, falls man die Temperatur sorgfältig auf 140° hielt. Auch finden sich Aether und Wasser in jenem Gemenge genau in demselben Verhältnisse, wie im Alkohol.

Die Schwefelsäure hat unter diesen Umständen einfach die Zerlegung des Alkohols in Aether und Wasser bewirkt, ohne mit einem Bestandtheile des Alkohols in bleibende Verbindung zu treten; es ist also nicht die Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser, wodurch die Zersetzung veranlaßt ist. Man kann übrigens den Alkohol mit einem großen Ueberschusse von Aetzkali destilliren, oder dessen Dämpfe über erhitztes Kali leiten, ohne daß sich eine Spur von Aether bildet, und das Kali hat doch noch größere Verwandtschaft zum Wasser als die Schwefelsäure.

Da sich beim Mischen von Alkohol und Schwefelsäure Aetherschwefelsäure bildet, so könnte man denken, daß diese Säure in dem Vorgange eine wesentliche Rolle spiele. Man könnte ja annehmen, daß da, wo der Alkohol mit der Schwefelsäure in Berührung kommt, die Temperatur durch den Zufluß des kalten Alkohols hinlänglich erniedrigt wird, damit sich Aetherschwefelsäure bilden kann, und daß sich diese Säure dann in der heißen Mischung vertheilt und in Aether und Schwefelsäure zersetzt. Es hat sich aber gezeigt, wenn man in den Kolben A (Fig. 654) Schwefelsäure bringt und mit so viel Wasser verdünnt, daß sie bei gewöhnlichem Luftdruck bei 145° siedet, und in diese siedende Säure Alkoholdämpfe leitet, die auf 100° oder noch höher erhitzt sind, so destillirt gewöhnlich ein Gemenge von Aether und Wasser über, nebst ein wenig Alkohol, der von etwas Alkoholdampf herrührt, welcher der Zersetzung entgangen ist. Die Annahme, daß sich auch hier Aetherschwefelsäure gebildet habe, stößt doch auf große Schwierigkeiten; denn man müßte annehmen, daß sie sich unter den nämlichen Verhältnissen bildete und zersetzte.

Die Umwandlung des Alkohols in Aether durch die Schwefelsäure ist also eine noch unerklärte Erscheinung, wenn man nicht etwa annehmemen will, daß die Schwefelsäure hier eine Contactwirkung oder eine katalytische Wirkung ausübt; wo man dann ein dunkles Wort für eine dunkle Thatsache gewonnen hätte.

Eine sehr concentrirte Auflösung von Phosphorsäure zerlegt beim Erwärmen den Alkohol ebenfalls in Aether und Wasser; indessen wird das abgeschiedene Wasser von der Säure zurückgehalten und wenn sie sich auf diese Weise bis auf einen gewissen Grad verdünnt hat, so wirkt sie nicht mehr ätherbildend. Mehrere Chlor- und Fluor-Verbindungen, z. B. Chlorbor, bewirken dieselbe Zerlegung. Auch einige Chlormetalle wirken ebenso. Wasserfreies Zinkchlorür löst sich in Alkohol reichlich auf; bei der Destillation geht zuerst Alkohol über, dann steigt die Temperatur bald über 200° und es destillirt viel Aether mit Wasser über. Bei fortgesetzter Destillation gehen mit dem Aether zwei Kohlenwasserstoffe über; der eine siedet unter 100°; seine Formel ist C^8H^9, seine Dampfdichte i 3,96; der zweite ist ölartig, siedet bei etwa 300° und hat die Formel C^8H^7. Es ist zu bemerken, daß $C^8H^9 + C^8H^7 = 4C^4H^6O^2 - 8HO$ ist; 4 Aeq. Alkohol würden danach unter Abscheidung von 8 Aeq. Wasser 1 Aeq. von jedem dieser Kohlenwasserstoffe liefern.

Bei der fabrikmäßigen Darstellung des Aethers verfährt man ähnlich, wie wir es eben beschrieben haben; wenn aber die Schwefelsäure ihr 30—40faches Gewicht von Alkohol in Aether verwandelt hat, so hört man auf, weil bei fernerer Benutzung derselben Portion Schwefelsäure der Aether unrein werden und viel Weinöl enthalten würde. Der überdestillirte Aether wird nun mit etwas reinem Wasser geschüttelt und dadurch fast ganz von dem Alkohol befreit, der mit übergegangen ist; durch Schütteln und Stehenlassen mit Kalkmilch reinigt man ihn von etwa beigemengten sauren Stoffen. Er wird dann im Wasserbade destillirt. Um ihn von Wasser und Alkohol ganz zu befreien, muß man ihn mit einer großen Menge

gestoßenem Chlorcalcium hinstellen und endlich noch einmal im Wasserbade destilliren.

Wenn der zur Aetherbereitung bestimmte Alkohol oder die Schwefelsäure sehr wasserhaltig ist, so findet keine Aetherbildung Statt, sondern es destillirt wässriger Alkohol. Ist überschüssiger Alkohol vorhanden, so geht dieser so lange über, bis Alkohol und Schwefelsäure in dem zur Aetherbildung passenden Verhältnisse zugegen sind, wo dann die gewöhnliche Bilduug und Destillation von Aether und Wasser beginnt.

Wenn man beträchtliche Mengen von rohem Aether über Kalk rectificirt, so bleibt im Destillationsgefäße eine ölige gelbliche Flüssigkeit, die nach mehrmaliger Destillation über Kalk und zuletzt über Kalium dünnflüssig und farblos wird. Die Dichtigkeit dieser Flüssigkeit ist 0,897; sie siedet bei 285°. Ihre Formel ist $C^{40}H^{32}$; ihre Dampfdichte 9,52. Wahrscheinlich entsteht dieser Kohlenwasserstoff nicht aus dem reinen Alkohol, sondern aus einem dem gewöhnlichen Alkohol beigemengten Stoffe.

§. 1332. Der Aether ist eine sehr dünnflüssige, farblose Flüssigkeit, von angenehmem und belebendem Geruche, von scharfem und brennendem Geschmacke. Seine Dichtigkeit ist bei 0° 0,736. Er siedet unter einem Drucke von 760$^{m.m.}$ bei 35,5°. Seine Dampfdichte ist 2,586. Seine Zusammensetzung ist folgende:

4 Aeq.	Kohlenstoff . .	300,0	65,31
5 „	Wasserstoff . .	62,5	13,33
1 „	Sauerstoff . .	100,0	21,36
		462,5	100,00

1 Vol. Aetherdampf enthält:

2 Vol.	Kohlenstoffdampf . .	1,6876
5 „	Wasserstoff	0,3465
½ „	Sauerstoff	0,5528
		2,5869;

sein Aequivalent ist also durch 2 Vol. Dampf ausgedrückt.

Der Aether ist sehr leicht entzündlich; er brennt mit ziemlich leuchtender Flamme, die an die genäherten kalten Körper

Ruß absetzt. An der Luft verdampft er sehr schnell in Folge seiner Leichtflüchtigkeit und bildet dann mit der Luft gemengt eine Art von Knallgas, durch dessen Entzündung schon schwere Unglücksfälle erzeugt sind.

Der Aether wird durch den Sauerstoff der Luft leicht verändert und in Essigsäure verwandelt. Um ihn rein aufzubewahren, muß man ihn in ganz gefüllte und gut verschlossene Flaschen füllen, oder noch besser in Glasröhren, die vor der Lampe geschlossen werden. Jene Säuerung an der Luft findet bei gleichzeitiger Berührung mit alkalischen Basen noch rascher Statt.

Der Aether löst sich in 9 Th. Wasser; setzt man mehr Aether hinzu, so schwimmt er über dem Wasser. Der Aether löst auch etwas Wasser auf. Alkohol und Aether lassen sich miteinander in jedem Verhältnisse mischen.

Der Aether löst gegen $\frac{1}{100}$ Schwefel und $\frac{2}{100}$ Phosphor auf; diese Körper scheiden sich beim Verdunsten des Aethers in Krystallen ab. Chlor und Brom wirken sehr heftig auf den Aether ein. Jod löst sich zuerst im Aether auf, ohne ihn zu zersetzen, was aber bald nachher beginnt.

Auf den thierischen Organismus wirkt der Aether sehr kräftig ein; er bringt Trunkenheit hervor. Sein Dampf, durch die Respirationsorgane aufgenommen, bewirkt eine Betäubung, die mit Empfindungslosigkeit verbunden ist. Man hat diese merkwürdige Wirkung des Aetherdampfes benutzt, um Menschen empfindungslos zu machen, an denen eine chirurgische Operation vorgenommen werden soll.

Elaylgas, C^4H^4.

(Doppeltkohlenwasserstoffgas oder ölbildendes Gas.)

§ 1333. Läßt man überschüssige concentrirte Schwefelsäure bei 160° oder höherer Temperatur auf Alkohol wirken, so entsteht nur noch wenig Aether, sondern hauptsächlich ein gasförmiger Kohlenwasserstoff, Elayl, C^4H^4. Vergleicht man seine Formel mit der des Alkohols, so möchte man die Bildung des Elayls aus

dem Alkohol einfach so erklären, daß die Schwefelsäure dem Alkohol 2 Aeq. Wasser entzieht und Elayl abscheidet:

$$C^4H^6O^2 = C^4H^4 + 2HO.$$

Folgender Versuch scheint aber dieser Erklärung zu widersprechen: In dem Kolben A (Fig. 655.) befindet sich Schwefelsäure mit so viel Wasser verdünnt, daß sie bei 160° siedet (auf 100 Th. conc. Schwefelsäure setzt man 30 Th. Wasser zu); diese Säure wird zum Kochen erhitzt. Im Kolben B ist absoluter Alkohol, der auch zum Kochen erhitzt wird; die Alkoholdämpfe streichen nun durch die Flüssigkeit des Kolbens A, die beständig auf 165° gehalten wird, indem man unter dem Alkohol die Lampenflamme vergrößert oder verkleinert, um mehr oder weniger Alkoholdampf zu entwickeln. Das Elaylgas entwickelt sich in kleinen Bläschen aus der ganzen Masse der sauren Flüssigkeit. Die Dämpfe von Wasser und Alkohol, die es mit fortführt, verdichten sich in der Flasche C, worauf man das Gas entweder in Flaschen über Wasser oder in einem Gasometer aufhängt. Der übergegangene Alkohol ist nur der Zersetzung durch die Schwefelsäure entgangen; das Wasser, was destillirt ist, beträgt gerade so viel, daß es, mit dem entwickelten Elaylgas zusammengenommen, die Bestandtheile des zersetzten Alkohols repräsentirt; die Säure im Kolben A behält die gleiche Zusammensetzung und kann eine fast unbegrenzte Menge von Alkohol in

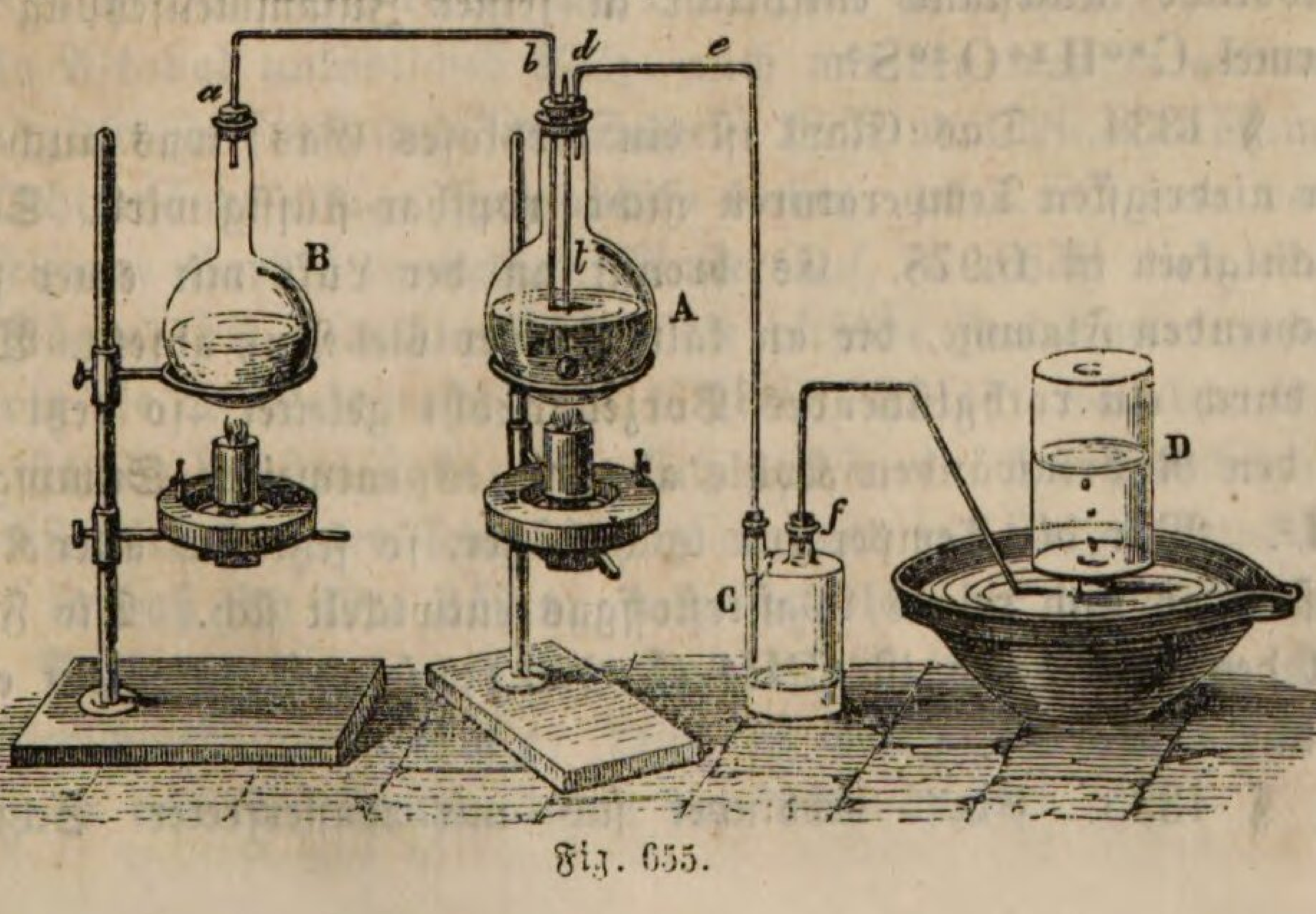


Fig. 655.

Wasser und Elaylgas zerlegen. Dabei bildet sich nur sehr wenig Aether. Dieser Versuch zeigt aber deutlich, daß die Zerlegung des Alkohols in Elayl und Wasser nicht die Wirkung der Verwandtschaft zwischen der Säure und dem Wasser ist, weil sich gleichzeitig Wasser und Elaylgas entwickeln.

Gewöhnlich bereitet man im Laboratorium das Elaylgas durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Th. Alkohol von 85% mit 6 Th. concentrirter Schwefelsäure, in einer Retorte, die nur zu $\frac{1}{3}$ davon erfüllt wird. Das entwickelte Gas läßt man zuerst durch concentrirte Schwefelsäure hindurch gehen, um es von Alkohol- und Aetherdämpfen zu reinigen, dann durch eine zweite Waschflasche mit Kalilauge, um die Kohlensäure und schweflige Säure, die sich am Ende der Operation in großer Menge entwickeln, zurückzuhalten; diese beiden Gase entstehen aus der Zersetzung, die zwischen der concentrirten Schwefelsäure und dem kohligen Rückstande in der Retorte Statt findet. Anfangs geht die Gasentwickelung sehr regelmäßig, bald erfolgt sie aber unregelmäßig, stoßweise; das Gemenge schwärzt sich, wird zähe und bläht sich so sehr auf, daß die Retorte sehr geräumig sein muß, wenn die Masse nicht übersteigen soll. Endlich bleibt eine schwarze, nach dem Erkalten feste Masse in der Retorte zurück, die an Wasser Schwefelsäure und Aetherschwefelsäure oder eine mit ihr isomerische Säure abgiebt; der schwarze unlösliche Rückstand entspricht in seiner Zusammensetzung der Formel $C^{80}H^{24}O^{20}S^{3}$.

§ 1334. Das Elayl ist ein farbloses Gas, was auch bei den niedrigsten Temperaturen nicht tropfbar flüssig wird. Seine Dichtigkeit ist 0,978. Es brennt an der Luft mit einer sehr leuchtenden Flamme, die an kalte Körper viel Ruß absetzt. Wird es durch ein rothglühendes Porzellanrohr geleitet, so setzt sich an den Röhrenwänden Kohle ab und es entweicht Sumpfgas, CH^{2}. War die Temperatur noch höher, so setzt sich aller Kohlenstoff ab und reines Wasserstoffgas entwickelt sich. Die Formel des Elaylgases ist $C^{4}H^{4}$ (§ 266.); sein Aequivalent entspricht 4 Vol. Gas.

§ 1335. Elayl verbindet sich mit wasserfreier Schwe-

felsäure zu einer weißen, bei 80° schmelzbaren Verbindung, von der Formel $C^4H^4 . 4SO^3$, man hat ihr den unpassenden Namen schwefelsaures Carbyl gegeben. Um diese Verbindung zu erhalten, leitet man gleichzeitig trocknes ätherfreies Elaylgas und Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure in ein Uförmiges Rohr; die Verbindung erfolgt unter starker Erhitzung; die anfangs flüssige Verbindung erstarrt endlich auf den Wänden des Rohrs zu einer strahligen Masse. Um sie zu reinigen, wird sie einige Tage unter die Luftpumpe gebracht über eine Schale mit Aetzkalistücken, um die verdampfende wasserfreie Schwefelsäure zu absorbiren.

Dieselbe Verbindung bildet sich, wenn man ein offenes Rohr mit absolutem Alkohol in eine Flasche mit wasserfreier Schwefelsäure stellt und die verschlossene Flasche mehrere Tage ruhig stehen läßt. Die Dämpfe des Alkohols und der Schwefelsäure verbinden sich zu der obigen Verbindung, die dann aber mit wasserhaltiger Schwefelsäure benetzt ist, wovon sie schwer zu reinigen ist. Der Vorgang in letzterem Falle wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C^4H^6O^2 + 6SO^3 = C^4H^4 . 4SO^3 + 2(HO . SO^3).$$

Diese krystallinische Verbindung zieht an der Luft Feuchtigkeit an. Wenn dies langsam und ohne Erhitzung erfolgt, so erhält man eine eigenthümliche Säure, die Aethionsäure, $C^4H^5O . 4SO^3$. Sie bildet mit Baryt ein in Wasser lösliches, aber in Alkohol unlösliches Salz; auch mit den meisten andern Basen giebt sie krystallisirbare Salze. Läßt man die Auflösung der Aethionsäure einige Augenblicke kochen, oder löst man das schwefelsaure Carbyl in heißem Wasser auf, so erhält man eine neue Säure, die Isaethionsäure, die dieselbe Zusammensetzung hat, wie die Aetherschwefelsäure, $C^4H^5O . 2SO^3$, daneben befindet sich in der Flüssigkeit freie Schwefelsäure. Die Isaethionsäure ist viel weniger leicht zersetzbar, als die Aetherschwefelsäure, so daß sich ihre Lösung unzersetzt beliebig lange kochen läßt. Auch die isaethionsauren Salze sind viel beständiger als die ätherschwefelsauren Salze; denn sie vertragen, ohne Zersetzung zu erleiden, Temperaturen von 200—300°.

Wirkung des Chlors, Broms und Jods auf Elayl.

§ 1336. Chlor und Elaylgas liefern je nach dem gegenseitigen Mengen-Verhältnisse, worin sie zugegen sind, und je nach der Mitwirkung eines mehr oder weniger intensiven Sonnenlichtes, verschiedene Produkte, die wir jetzt näher betrachten werden. Wenn man beide Gase im feuchten Zustande zu ziemlich gleichen Volumen mit einander in einen großen Kolben treten läßt, der nur dem zerstreuten Tageslichte ausgesetzt ist, so verbinden sich beide Gase unter Erwärmung zu einer öligen Flüssigkeit, die man in Streifen an den Wänden herabrieseln sieht. Wären die Gase aber getrocknet zusammengebracht, so würde die Verbindung erst im direkten Sonnenlichte erfolgt sein.

Um diese Substanz in etwas größerer Menge zu erhalten, richtet man den Apparat ein, wie es Fig. 656. zeigt.

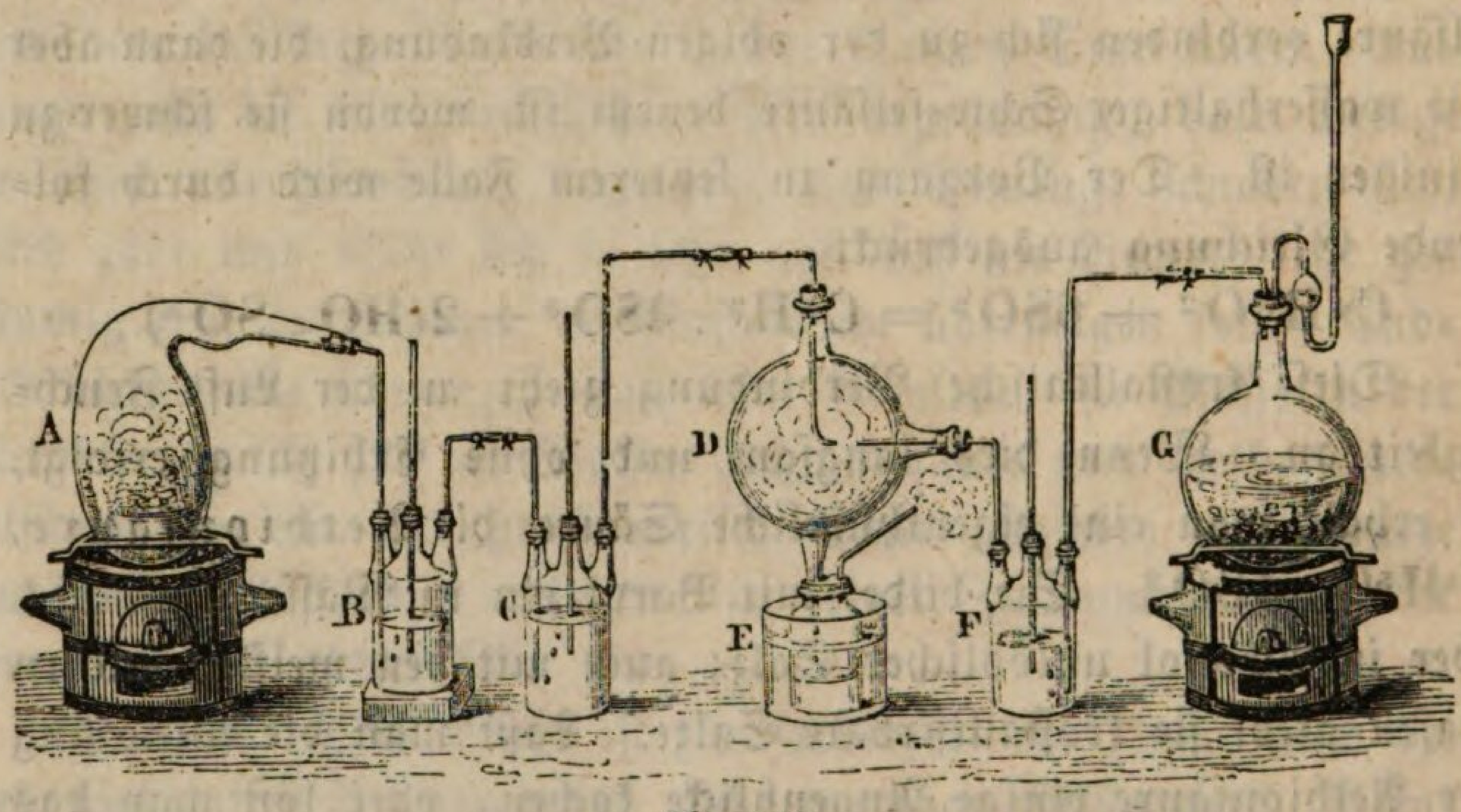


Fig. 656.

A ist eine große Retorte, woraus das Elaylgas entwickelt wird, es geht zuerst durch die Waschflasche B mit concentrirter Schwefelsäure, wo Aether und Alkohol zurückgehalten werden, dann durch die zweite Waschflasche C mit Kalilösung, wo es von Kohlensäure und schwefliger Säure gereinigt wird; es gelangt nun in einen dreifach tubulirten Kolben D, in den auch Chlorgas einströmt, welches aus dem Entwickelungskolben G zuvor durch das Wasser der Waschflasche F geleitet wird. Die Mündungen der Röhren, die die Gase in den Kolben D leiten,

werden gegen einander gerichtet, damit sich die Gase sogleich mischen. Die gebildete Flüssigkeit tröpfelt durch den unteren, zur Spitze ausgebogenen Tubulus in eine untergestellte Flasche **E**, die gut abgekühlt werden muß; das überflüssige Gas entweicht durch denselben Tubulus. Die gebildete Flüssigkeit wird wiederholt mit Wasser geschüttelt, und darauf mehrmals abwechselnd mit Schwefelsäure und Kali destillirt, wodurch eine kleine Menge fremder Substanzen abgeschieden wird, die durch die Wirkung des Chlors auf den mit dem Elaylgase gemengten Aetherdampf gebildet worden sind, wenn die Entwickelung dieses Gases zu stürmisch vor sich ging. Wenn man die Arbeit sehr lange fortsetzt, so ereignet es sich oft, daß die Kalilösung in der Flasche C gegen das Ende des Versuches durch die entwickelte Kohlensäure völlig in zweifach kohlensaures Kali verwandelt ist, so daß die schweflige Säure nicht mehr absorbirt wird und auch zum Chlorgase in den Kolben **D** gelangt. Man erhält dann das Hauptprodukt innig gemengt mit etwas Chlorschwefelsäure (§ 132.). Die in der Flasche **E** verdichtete Flüssigkeit hat dann einen äußerst durchdringenden, schwefligen und sauren Geruch; sie erhitzt sich beim Mischen mit Wasser und giebt an dieses viel Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure ab, die Zersetzungsprodukte der Chlorschwefelsäure mit Wasser. Es ist bemerkenswerth, daß sich die schweflige Säure unter diesen Umständen, wo sie zugleich mit Elaylgas und Chlor in Berührung kommt, schon im zerstreuten Tageslichte mit dem Chlor zu Chlorschwefelsäure verbindet, was mit reiner schwefliger Säure und Chlorgas erst unter Mitwirkung des direkten Sonnenlichtes erfolgt. Andererseits sehen wir die Verbindung von trocknem Chlorgas mit trocknem Elaylgas, die sonst nicht im zerstreuten Tageslichte, sondern nur im direkten Sonnenlichte erfolgt, auch im zerstreuten Lichte vor sich gehen, wenn sich in Folge gleichzeitiger Anwesenheit von schwefliger Säure Chlorschwefelsäure bildet. Die Bildung eines dieser beiden Körper scheint also die Bildung des Andern zu befördern.

Das Produkt der Verbindung von 1 Vol. Chlor mit 1 Vol. Elaylgas ist das früher sogenannte O e l d e r s i e b e n H o l l ä n-

der oder die holländische Flüssigkeit, jetzt auch Elaylchlorür genannt. *) Es ist farblos, von angenehmen Geruch. Bei 0° ist seine Dichtigkeit 1,280; es siedet bei 84,5°. Seine Dampfdichte ist 3,45. Seine Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel $C^4H^4Cl^2$, dies Aequivalent entspricht 4 Vol. Dampf; gewöhnlich schreibt man seine Formel $C^4H^3Cl . HCl$, zufolge seines Verhaltens gegen eine alkoholische Kalilösung.

§ 1337. Das Elaylchlorür wird von einer wässrigen Kalilösung nicht verändert; es läßt sich damit unzersetzt destilliren; sobald es aber in einer alkoholischen Kalilösung aufgelöst wird, erfolgt sogleich Zersetzung: Chlorkalium wird in großer Menge abgesetzt und in dieser Lösung befindet sich eine neue sehr flüchtige Substanz. Um sie zu erhalten, destillirt man die Flüssigkeit bei gelinder Wärme im Wasserbade; die entweichenden Dämpfe läßt man zur Abscheidung des Alkohols durch einen Kugelapparat mit concentrirter Schwefelsäure streichen, worauf man sie in einem Kolben, der mit einer Kältemischung aus Eis und Chlorcalcium abgekühlt ist, verdichtet; die erhaltene sehr flüchtige Flüssigkeit siedet schon unter 0°; sie besitzt einen belebenden, schwach zwiebelartigen Geruch; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel C^4H^3Cl, und ihr Aequivalent 4 Vol. Dampf. Dieser Körper unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung von Elayl nur dadurch, daß er statt 1 Aeq. Wasserstoff 1 Aeq. Chlor enthält. Das Elaylchlorür läßt sich als eine Verbindung dieses Körpers mit Chlorwasserstoff betrachten. Wenn Chlor auf Elaylgas wirkt, so entzieht es diesem 1 Aeq. Wasserstoff, um damit Chlorwasserstoffsäure zu bilden, in die durch Austritt des Wasserstoffs entstandene Lücke tritt aber gleich 1 Aeq. Chlor; so entsteht einfach gechlortes Elayl oder Monochlorelayl, welches mit dem gebildeten Chlorwasserstoff verbunden bleibt.

---

*) Statt der beiden ersten schleppenden Benennungen ist hier das kurze Wort Elaylchlorür gebraucht, ohne aber damit sagen zu wollen, daß diese Verbindung als aus Elayl und Chlor bestehend zu betrachten sei.

§ 1338. Die Wirkung des Chlors auf Elayl beschränkt sich aber nicht auf die Abscheidung und Ersetzung eines einzigen Aequivalentes Wasserstoff durch 1 Aeq. Chlor, sondern man kann auch die drei übrigen Wasserstoff=Aequivalente nach einander durch Chlor ersetzen, und so folgende Reihe von Produkten erhalten:

C^4H^4 und in Verbindung mit Chlorwasserstoff			
C^4H^3Cl	"	"	$C^4H^3Cl \,.\, HCl$
$C^4H^2Cl^2$	"	"	$C^4H^2Cl^2 \,.\, HCl$
C^4HCl^3	"	"	$C^4HCl^3 \,.\, HCl$
C^4Cl^4	"	"	$C^4Cl^4 \,.\, HCl$.

Leitet man nämlich trockenes Chlorgas durch Elaylchlorür, so wird dasselbe in großer Menge aufgenommen; stellt man darauf die Flasche in den Sonnenschein, so erfolgt eine sehr lebhafte Einwirkung; unter starker Entwickelung von Chlorwasserstoff entfärbt sich die Flüssigkeit vollständig. Man sättigt sie von Neuem mit Chlorgas und läßt dann das Sonnenlicht wieder darauf wirken. Durch gehörige Wiederholung dieser Behandlung kann man das Elaylchlorür $C^4H^4Cl^2$ (oder richtiger das Chlorwasserstoff=Monochlorelayl $C^4H^3Cl \,.\, HCl$) in einen neuen minder flüchtigen Körper verwandeln, der bei 115° siedet, dessen Dichtigkeit 1,422 ist, seine Dampfdichte ist 4,60. Die Formel dieses Körpers ist $C^4H^3Cl^3$, sie unterscheidet sich von der des Elaylchlorürs dadurch, daß 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Chlor ersetzt ist. Dasselbe Produkt bildet sich, wenn man Chlor vorsichtig auf Monochlorelayl C^4H^3Cl wirken läßt; leichter erhält man es aber, wenn man dieses Letztere als Gas durch Antimonchlorid Sb^2Cl^5 leitet, worin es sich in großer Menge auflöst. Wenn das Antimonchlorid gesättigt ist, so wird es destillirt, dabei erhält man eine farblose Flüssigkeit, $C^4H^3Cl^3$, oder einfach gechlortes Elaylchlorür; aus ähnlichen Gründen, wie wir das Elaylchlorür als Chlorwasserstoff=Monochlorelayl, $C^4H^3Cl \,.\, HCl$, betrachten, sehen wir diesen Körper als Chlorwasserstoff=Bichlorelayl an, $C^4H^2Cl^2 \,.\, HCl$. An

eine alkoholische Kalilösung giebt er nämlich Chlorwasserstoff ab, und bei der Destillation erhält man das Bichlorelayl $C^4H^2Cl^2$ als eine farblose Flüssigkeit, deren Dichtigkeit 1,250 ist; sie siedet bei 35—40°. Ihre Dampfdichte ist 3,35. Das Aequivalent derselben $C^4H^2Cl^2$ entspricht 4 Vol. Dampf.

Wenn man das Chlorwasserstoff-Bichlorelayl, $C^4H^2Cl^2 . HCl$, wieder ebenso mit Chlor behandelt wie die obige Verbindung, $C^4H^3Cl . HCl$, so wird noch 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Chlor als Chlorwasserstoff abgeschieden und durch ein zweites Aequivalent Chlor ersetzt, so daß der Körper $C^4H^2Cl^4$ entsteht. Die Dichtigkeit dieser Flüssigkeit ist 1,576; sie siedet bei 135°. Ihre Dampfdichte ist 5,79; auch bei ihr wird 1 Aeq. durch 4 Vol. Dampf repräsentirt.

Wir betrachten diese Verbindung, die von alkoholischer Kalilösung in Chlorwasserstoff und Trichlorelayl C^4HCl^3 zerlegt wird, nicht als Bichlorelaylchlorür $C^4H^2Cl^2 . Cl^2$, sondern als Chlorwasserstoff-Trichlorelayl $C^4HCl^3 . HCl$.

Wird dieser letzte Körper unter den obigen Vorsichtsmaßregeln von Neuem mit Chlor behandelt, so entsteht die Verbindung C^4HCl^5; sie siedet bei 153°. Ihre Dichtigkeit ist bei 0° 1,663; ihre Dampfdichte 7,08. Ihr Aequivalent entspricht 4 Vol. Dampf. Diese Flüssigkeit wird von alkoholischer Kalilösung in Chlorwasserstoff und in das Produkt C^4Cl^4 zersetzt; dies letzte Produkt ist als Quadrichlorelayl zu betrachten, worin also aller Wasserstoff des Elayls durch Chlor ersetzt ist, so daß ein Chlorkohlenstoff entstanden ist; sein Aequivalent entspricht 4 Vol. Dampf. Es siedet bei 122°. Seine Dichtigkeit ist 1,619.

Behandelt man das Trichlorelaylchlorür C^4HCl^5 (Chlorwasserstoff-Quadrichlorelayl, $C^4Cl^4 . HCl$) mit überschüssigem Chlor im Sonnenlichte, so wird das letzte Aequivalent Wasserstoff durch Chlor ersetzt und der Chlorkohlenstoff C^4Cl^6 gebildet, den man auch als Quadrichlorelaylchlorür betrachten kann. Dieser Körper wird bisweilen auch als Kohlensesquichlorid beschrieben. Er ist fest, krystallinisch, von eigenthümlichem aro-

matischen Geruche; er wird durch Auflösung in siedendem Alkohol gereinigt; beim Erkalten scheidet er sich in kleinen weißen Krystallen aus, die bei 160° schmelzen; bei 180° kommt die Substanz zum Sieden. Ihre Dampfdichte ist 8,16. Das Aequivalent $C^4 Cl^6$ entspricht danach 4 Vol. Dampf.

Der Chlorkohlenstoff $C^4 Cl^4$ aus der Elaylreihe nimmt sehr leicht noch 2 Aeq. Chlor auf, und geht so in den Chlorkohlenstoff $C^4 Cl^6$ aus der Elaylchlorür-Reihe über. Umgekehrt läßt sich der letztere $C^4 Cl^6$ leicht in den ersteren, $C^4 Cl^4$, verwandeln; nämlich beim Durchleiten des Dampfes von $C^4 Cl^6$ durch ein rothglühendes Rohr zerfällt dieses in $C^4 Cl^4$ und Cl^2; das Quadrichlorelayl $C^4 Cl^4$ ist aber auf diesem Wege nicht leicht rein zu erhalten, weil es sich beim Austritt aus dem glühenden Rohr leicht wieder mit dem abscheidenden Chlor zu Quadrichlorelaylchlorür $C^4 Cl$ verbindet. Leichter erhält man das Quadrichlorelayl $C^4 Cl^4$ aus seinem Chlorür $C^4 Cl^6$, wenn man letzteres in kleinen Portionen in eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat, KS . HS, einträgt; das Letztere muß dabei in nicht gar zu großem Ueberschusse vorhanden sein. Bei gelinder Erwärmung tritt eine sehr heftige Zersetzung ein, wobei sich viel Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Nach Aufhören der Gasentwickelung wird die Masse destillirt und das alkoholische Destillat mit Wasser gemischt, wo sich dann der Chlorkohlenstoff $C^4 Cl^4$ als ein farbloses Oel absetzt.

§ 1339. So haben wir hier also zwei Reihen von Produkten, wovon die eine vom Elayl $C^4 H^4$ und die andere von der holländischen Flüssigkeit oder dem Elaylchlorür $C^4 H^4 Cl^2$ abstammt, indem ein Aeq. Wasserstoff nach dem andern durch aequivalente Mengen von Chlor ersetzt wird. Man könnte die holländische Flüssigkeit selbst als von einem noch unbekannten Kohlenwasserstoffe $C^4 H^6$ abstammend betrachten. Gleichzeitig mit der Vertretung des Wasserstoffs durch Chlor sehen wir immer, daß sich Dichtigkeit und Siedepunkt der neuen Körper erhöhen. Folgende Uebersicht läßt diese Verhältnisse deutlich erkennen:

Reihe des Elayls.

Elayl	C^4H^4	ein permanentes Gas.		
Monochlorelayl .	C^4H^3Cl	siedet bei etwa —10°.		
Bichlorelayl . . .	$C^4H^2Cl^2$	"	+35°; Dichtigkeit	1,250.
Trichlorelayl . .	C^4HCl^3	"	" "	"
Quadrichlorelayl	C^4Cl^4	"	122 "	1,619.

Reihe des Elaylchlorürs.

		siedet bei	Dichtigkeit.
Kohlenwasserstoff unbekannt	C^4H^6		
Elaylchlorür	$C^4H^4Cl^2$	82,5,	1,256
Monochlorelaylchlorür . . .	$C^4H^3Cl^3$	115,	1,422
Bichlorelaylchlorür.	$C^4H^2Cl^4$	135,	1,576
Trichlorelaylchlorür	C^4HCl^5	153,	1,619
Quadrichlorelaylchlorür . .	C^4Cl^6	180,	

Bei allen diesen Verbindungen entsprechen 4 Vol. Dampf einem Aequivalent, und man darf annehmen, daß die Körper aus derselben Reihe auch die gleiche Molecular-Gruppirung besitzen und sich nur durch die chemische Natur ihrer Elemente unterscheiden, indem der Wasserstoff mehr oder weniger vollständig durch äquivalente Mengen von Chlor ersetzt ist.

§ 1340. Brom liefert mit Elayl Elaylbromür, $C^4H^4Br^2$, welches dem Elaylchlorür analog ist. Man erhält diese Verbindung, wenn man Brom tropfenweise in einen Strom von Elaylgas fallen läßt. Das Brom entfärbt sich dabei fast augenblicklich und verwandelt sich in eine ätherische Flüssigkeit von ähnlichem Geruche, wie das Elaylchlorür. Zur Reinigung wird es mit wenig Wasser gewaschen und mehrmals abwechselnd mit Schwefelsäure und mit Baryt destillirt. Die Dichtigkeit dieser Flüssigkeit ist bei 21° 2,16; sie siedet bei 133°; bei +13° erstarrt sie zu einer campherartigen Masse. Ihrem Aequivalente entsprechen 4 Vol. Dampf.

Das Elaylbromür $C^4H^4Br^2$ wird von alkoholischer Kalilösung, ganz analog dem Elaylchlorür $C^4H^4Cl^2$, zersetzt; unter Abscheidung von Bromkalium entwickelt sich Monobromelayl C^4H^3Br als Gas, was sich in einer Kältemischung aus Eis und Salz verdichten läßt. Seine Dichtigkeit ist dann als Flüs-

sigkeit gegen 1,52, als Dampf 3,64. Seinem Aequivalente entsprechen 4 Vol. Dampf.

Bei weiterer Behandlung dieser Verbindung mit Brom entsteht ein dem Monochlorelaylchlorür entsprechender Körper, $C^4H^3Br^3$; weiter scheint die Wirkung des Broms selbst im Sonnenlichte nicht zu gehen.

§ 1341. Leitet man Elaylgas auf den Boden einer Retorte, worin man Jod auf 50—60° erwärmt hat, so kommt das Jod bald zum Schmelzen und im Retortenhalse verdichten sich gelbe Nadeln, die bei andauernder Einwirkung des Elaylgases völlig weiß werden. Wenn man die Masse wieder aufnimmt in alkalischem oder amoniakalischem Wasser, so erhält man eine krystallinische Masse $C^4H^4J^2$, die dem Elaylchlorür analog ist. Beim Trocknen wird das Elayljodür etwas gelb, in einem Strome von Elaylgas wird es aber wieder völlig weiß. Es hat einen durchdringenden, ätherischen, zu Thränen reizenden Geruch; im Lichte wird es zersetzt; bei 73° kommt es zum Schmelzen; bei einer wenig höheren Temperatur wird es zersetzt. Durch alkoholische Kalilösung wird daraus Monojodelayl C^4H^3J, als eine flüchtige Flüssigkeit abgeschieden; aber der größte Theil wird hierbei zersetzt und ein Kohlenwasserstoffgas abgeschieden.

Wenn man das Elaylchlorür mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelkalium zersetzt, so erhält man feste Produkte, worin der Schwefel das Chlor der ursprünglichen Verbindung ersetzt; man kennt aber von diesen wenig untersuchten Verbindungen bis jetzt nur den Körper $C^4H^4S^2$ mit Sicherheit.

§ 1342. Wenn man Aether oder Elayl durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Alkohol darstellt, so bildet sich beständig eine gewisse Menge einer sehr schweren öligen Substanz, das sogenannte schwere Weinöl, was sich in reinem Aether auflöst, aber wieder abscheidet, wenn man demselben die genügende Menge Wasser zusetzt. Am besten bereitet man es durch Erhitzen von 1 Th. absolutem Alkohol mit 2½ Th. conc. Schwefelsäure. Man sammelt die Produkte zuerst in einer auf 35—40° erwärmten Flasche, wo sich sehr wenig Aether,

aber das meiste schwere Weinöl verdichtet; will man den Aether nicht verlieren, so sammelt man denselben in einer zweiten abgekühlten Flasche. Dieselbe Substanz erhält man durch trockne Destillation der gutgetrockneten schwefelweinsauren Salze. Da das Destillat viel Alkohol, Aether, schweflige Säure und Schwefelsäure enthält, so wäscht man es wiederholt mit kaltem Wasser und trocknet es dann unter der Luftpumpe über concentrirter Schwefelsäure. Es ist aber schwer, diese Substanz von constanter Zusammensetzung zu erhalten, weßhalb auch die Chemiker über ihre Natur noch nicht einig sind. Nach den zuverlässigsten Analysen würde seine Formel sein $C^8H^9O.2SO^3$; es wäre aber auch möglich, daß es der schwefelsaure Aether $C^4H^5O.SO^3$ wäre, der der gleichzubetrachtenden Reihe der zusammengesetzten Aetherarten angehört, nur verunreinigt durch etwas fremde Substanzen, vorzüglich durch einen Kohlenwasserstoff, den man wirklich auch abscheiden kann. Man braucht das schwere Weinöl nur einige Zeit lang mit warmem Wasser oder noch besser mit einer alkalischen Lösung zu digeriren, so wird es in Schwefelweinsäure und in ein leichtes Oel von der Zusammensetzung des Elayls zersetzt, welches erst bei 280° siedet. Es ist noch unentschieden, ob dieses leichte Oel ein Zersetzungsprodukt des schweren Weinöls ist oder ob es ihm nur beigemengt war. Dieser ölige Kohlenwasserstoff setzt nach längerem Stehen Krystalle ab, die dieselbe Zusammensetzung haben, wie der flüssige Kohlenwasserstoff; sie schmelzen bei 110° und destilliren bei 260°.

Neutrale und saure Aethyloxyd-Verbindungen.

§ 1343. Wenn man Säuren auf Alkohol wirken läßt, so erhält man zahlreiche Verbindungen, die auf 1 Aeq. Aether C^4H^5O 1 oder 2 Aeq. Säure enthalten. Die Verbindungen, die 2 Aeq. Säure enthalten, sind kräftige Säuren, die die Basen völlig sättigen, und mit ihnen zahlreiche krystallisirbare Salze bilden; man nannte sie früher Weinsäuren, (wie z. B. Schwefelweinsäure;) da jetzt aber der Name Weinsäure allge-

mein für die Weinsteinsäure gebraucht wird, so wird der Name: Aethersäuren für die Verbindungen des Aethers mit mehreren Aequivalenten Säure vorgezogen; also z. B. Aetherschwefelsäure statt Schwefelweinsäure.

Die Verbindungen des Aethers mit 1 Aeq. Säure verhalten sich neutral gegen Lakmus und Curcuma.*) Einige Säuren wie z. B. die Schwefelsäure, Oxalsäure und Kohlensäure, bildenmit dem Aether wie mit den starken basischen Oxyden zweierlei Verbindungen, neutrale und saure; andere Säuren, wie Essigsäure, Salpetersäure bilden nur eine neutrale Verbindung. Die neutralen Verbindungen lassen sich zum großen Theil unverändert destilliren. Sie zersetzen sich bei der Destillation mit wässrigen Alkalien; die Säure der Aethyloxydverbindung tritt an die

---

*) Im Original ist die alte Betrachtungsweise des Aethers und der Aetherverbindungen theilweise beibehalten; dagegen wird die Ansicht, daß der Aether das Oxyd eines Kohlenwasserstoffs, des Aethyls, $C^4 H^5$, sei, als eine nutzlose Hypothese verworfen, und darauf hingewiesen, daß das Aethyl noch nicht isolirt sei; jetzt ist dies geschehen und wir können unmöglich die allseitigen Analogien, welche die Verbindungen des Kohlenwasserstoffs $C^4 H^5$ mit den Verbindungen eines metallischen elektropositiven Radicals darbieten, unbeachtet lassen. Aber nicht bloß die theoretische Betrachtung der hierher gehörigen Verbindungen, sondern auch ihre Anordnung und vor allen ihre Benennung wird viel einfacher und zugleich correcter, wenn wir im Aether und in dessen Verbindungen die Existenz des Aethyls annehmen. So heißt im Original das Aethylchlorür, $C^4 H^5 Cl$: chlorwasserstoffsaurer Aether (éther chlorhydrique); unter dem Namen Aether denkt sich der Chemiker stets den sauerstoffhaltigen Körper $C^4 H^5 O$, dazu noch Chlorwasserstoffsäure $H Cl$, so müßte der chlorwasserstoffsaure Aether also sein $C^4 H^5 O . H Cl$; es ist aber unter jener Benennung Aethylchlorür gemeint, also Aethyl $C^4 H^5$ mit Chlor verbunden, d. h. $C^4 H^5 Cl$. Wenn wir Aethylchlorür Chlorwasserstoff-Aether, Schwefelaethyl Schwefelwasserstoff-Aether nennen, so ist dies ebenso uncorrect, wie wenn wir Chlornatrium Chlorwasserstoff-Natron und Schwefelkalium Schwefelwasserstoff-Kali nennen wollten. Uebrigens beschränken sich die hier gemachten Aenderungen auf die Nomenclatur, die der Annahme des Aethyls angepaßt ist. B.

stärkere Basis, an das Alkali; der Aether nimmt aber im Abscheidungsmomente das Hydratwasser des Alkalis auf und scheidet sich als Alkohol ab. Die meisten Säuren können mit dem Aether in Verbindung treten, entweder zu einer neutralen oder zu einer sauren Verbindung. Wir wollen jetzt die merkwürdigsten Verbindungen des Aethyls mit den mineralischen Säuren und Salzbildern, so wie mit den bereits betrachteten organischen Säuren beschreiben; die Aetherverbindungen anderer organischer Säuren werden bei diesen Säuren vorkommen.

Neutrales und saures schwefelsaures Aethyloxyd.

§ 1343 bis. Schon oben (§ 1330) haben wir die Darstellung und die Eigenschaften des sauren schwefelsauren Aethyloxydes **$HO. SO^3 + C^4 H^5 O. SO^3$** unter dem Namen der Aetherschwefelsäure genügend beschrieben. Das neutrale schwefelsaure Aethyloxyd, **$C^4 H^5 O. SO^3$**, ist erst in der neuesten Zeit entdeckt. Man erhält dasselbe durch Zuleiten der Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure zu Aether, der durch eine Kältemischung gut abgekühlt wird; die entstandene syrupdicke Flüssigkeit wird mit ihrem gleichen Volum Aether und ihrem vierfachen Vol. Wasser geschüttelt; die obere Schicht, welche sich abscheidet, ist eine ätherische Lösung des neutralen schwefelsauren Aethyloxydes; sie wird abgenommen, mit Kalkmilch geschüttelt, mit Wasser gewaschen, filtrirt, der Aether verdampft, nochmals mit Wasser gewaschen und darauf unter der Luftpumpe getrocknet. So erhält man das neutrale schwefelsaure Aethyloxyd als eine ölartige, scharf schmeckende, nach Pfeffermünzöl riechende, anfangs farblose, doch bald gelb werdende Flüssigkeit. Ihre Dichtigkeit ist 1,120. In einem Strome von Kohlensäure kann es bei größter Vorsicht unzersetzt destillirt werden. Mit Wasser erhitzt wird es zersetzt, wobei sich Alkohol verflüchtigt. Dies Auftreten des Alkohols als Zersetzungsprodukt des schwefelsauren Aethyloxydes ist sehr merkwürdig, weil es bisher der einzige Fall ist, wo wir aus Aether wieder Alkohol darstellen können. (B.)

Phosphorsaures Aethyloxyd.

§ 1344. Die gewöhnliche Phosphorsäure nimmt, wie wir früher sahen, in ihren neutralen Salzen 3 Aeq. Basis auf; wenn statt der basischen Oxyde theilweise basisches Wasser in diesen Verbindungen auftritt, so nehmen diese letzteren den Charakter von sauren Salzen oder auch von Säuren an. Aehnlich verhält es sich, wenn Aethyloxyd mit oder ohne Wasser die 3 Aeq. Basis für eine phosphorsaures Aethyloxyd liefert. (B.)

Die bekannteste dieser Verbindungen ist diejenige, worin 1 Aeq. Aethyloxyd und 2 Aeq. basisches Wasser mit 1 Aeq. Phosphorsäure verbunden sind $(2\,HO + C^4\,H^5\,O).\,PO^5$, die sogenannte Aetherphosphorsäure, früher auch Phosphorweinsäure genannt. Wie die Formel schon erkennen läßt, können 2 Aeq. basisches Wasser in ihr durch basische Oxyde ersetzt werden. Man erhält diese Aetherphosphorsäure, wenn man gleiche Theile absoluten Alkohol und eine syrupdicke Lösung von Phosphorsäure einige Zeit auf 80° erwärmt. Man läßt das Ganze einen Tag ruhig stehen und sättigt darauf mit kohlensaurem Baryt. Die noch unverbundene Phosphorsäure bildet mit dem Baryt ein unlösliches Salz; der gebildete ätherphosphorsaure Baryt bleibt aber gelöst und krystallisirt nach dem Verdunsten der Lösung beim Erkalten. Er löst sich im Wasser bei 40° am leichtesten auf, 100 Th. Wasser lösen dann 9,3 Th. Er ist viel beständiger als der ätherschwefelsaure Baryt; denn er läßt sich unzersetzt auf 200 — 300° erhitzen. Durch vorsichtiges und vollständiges Ausfällen des Baryts aus der Lösung des Salzes mit Schwefelsäure erhält man die Aetherphosphorsäure in wässeriger Lösung, die sich unzersetzt kochen läßt. Nach allmähligem Verdunsten unter der Luftpumpe bis zur Syrupdicke bei niedriger Temperatur krystallisirt die Säure. Die meisten ätherphosphorsauren Salze sind in Wasser löslich, man erhält sie durch doppelte Zersetzung des ätherphosphorsauren Baryts mit dem schwefelsauren Salze der betreffenden Basis.

Der krystallisirte ätherphosphorsaure Baryt enthält 12 Aeq. Krystallwasser, die er ohne bleibende Zersetzung verlieren kann.

Das getrocknete Salz hat die Formel $(2\,BaO + C^4H^5O).PO^5$; analoge Zusammensetzung haben die andern Salze dieser Säure.

Erst neulich hat man die Biätherphosphorsäure, $(HO + 2\,C^4H^5O).PO^5$, entdeckt, worin 2 Aeq. Basis vom Aethyloxyde und 1 Aeq. von basischem Wasser gebildet werden. Sie entsteht neben der vorigen, wenn wasserfreie Phosphorsäure auf Aether oder Alkohol wirkt. Ihr Bleioxydsalz $(PbO + 2C^4H^5O).PO^5$ ist viel leichter auflöslich als das der vorigen Aetherphosphorsäure $(2PbO + C^4H^5O).PO^5$ und läßt sich deßhalb leicht in seidenglänzenden Krystallen, die selbst in warmen absoluten Alkohol löslich sind, rein darstellen. Durch Zersetzung dieses Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man eine Lösung von Biätherphosphorsäure, die aber nach dem Verdunsten unter der Luftpumpe nicht krystallisirt.

Neutrales phosphorsaures Aethyloxyd, $3\,C^4H^5O.PO^5$, erhält man durch Destillation des trocknen biätherphosphorsauren Bleioxyds in einem Oelbade von 180—190°; das wasserhelle Destillat wird über frisch geglühtem kohlensauren Kali getrocknet und destillirt. Es stellt eine angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit dar, die bei etwa 143° siedet.

Salpetersaures Aethyloxyd, $C^4H^5O.NO^5$.

§ 1345. Man kennt bisher nur eine hierher gehörige Verbindung und zwar die neutrale. Wenn man Alkohol mit Salpetersäure mengt, und schwach erhitzt, so tritt eine äußerst heftige Zersetzung ein; unter sehr lebhafter Entwickelung von salpetrigen Dämpfen erhält man nebst andern Produkten auch einen Aether, aber nicht salpetersaures, sondern salpetrigsaures Aethyloxyd, $C^4H^5O.NO^3$. Man kann aber auch salpetersaures Aethyloxyd durch direkte Einwirkung der Salpetersäure auf Alkohol erhalten, nur muß man dabei der Entwickelung der salpetrigen Dämpfe vorbeugen, weil sie, als ein sehr kräftiges Oxydationsmittel, sonst leicht zur Bildung sehr verwickelter Zersetzungsprodukte Anlaß geben. Dies gelingt, wenn man in einer Retorte 150 Gr. eines Gemenges gleicher Theile Alkohol

von 35° und concentrirter sehr reiner Salpetersäure von 1,4 Dichtigkeit unter Zusatz von 1 Gr. Harnstoff mäßig erwärmt. Zuerst destillirt hauptsächlich wässriger Weingeist, bald folgt das salzsaure Aethyloxyd, was sich endlich in einer schweren Schicht am Boden der Vorlage abscheidet. Man destillirt das Gemenge bis auf ⅛ ab. Um das in der alkoholischen oben schwimmenden Flüssigkeit noch gelöste salpetersaure Aethyloxyd zu gewinnen, setzt man Wasser hinzu und schüttelt um. Man läßt den Aether absetzen, wäscht ihn erst mit alkalischem, dann mit reinem Wasser und destillirt ihn endlich über Chlorcalcium.

Die kleine Menge von Harnstoff wurde dem Gemenge zugesetzt, um die Bildung der salpetrigen Säure zu vermeiden, oder vielmehr um sie zu zerstören, sobald sie sich bildet. Harnstoff und Salpetersäure verbinden sich mit einander; aber der so gebildete salpetersaure Harnstoff ist in Berührung mit salpetriger Säure äußerst leicht zersetzbar, wobei dann beide Körper in Stickgas, Wasser und Kohlensäure zerfallen. Das salpetersaure Aethyloxyd hat einen süßen und milden Geruch; es schmeckt zuckersüß; seine Dichtigkeit ist 1,112; es siedet bei 85°; bei einer nur etwas höheren Temperatur zersetzt es sich und wird sein Dampf über 100° erhitzt, so explodirt er. Eine wässerige Kalilösung zersetzt diesen Aether nicht, aber mit einer alkoholischen Kalilösung entsteht schon in der Kälte Alkohol und salpetersaures Kali.

Salpetrigsaures Aethyloxyd, $C^4H^5O.NO^3$.

§ 1346. Wir sagten eben, das salpetrigsaure Aethyloxyd erscheine als ein Zersetzungsprodukt bei der Einwirkung der gewöhnlichen Salpetersäure auf Alkohol; aber diese Einwirkung erfolgt mit großer Heftigkeit, und wenn man mit etwas bedeutenden Mengen in einer Retorte mit nicht sehr weitem Halse arbeitet, so kann leicht eine Explosion erfolgen. Die beste Bereitungsart dieser Verbindung ist folgende: Man gießt erst 1 Vol. Alkohol von 0,85 Dichtigkeit in eine etwas hohe enge Flasche; mittelst eines Eingußtrichters mit feiner Spitze gießt

man dann auf den Boden der Flasche 1 Vol. Salpetersäure mit 4 Aeq. Wasser. Die Flasche wird, ohne umzuschütteln, unvollkommen verschlossen, damit die Gase entweichen können und 2—3 Tage an einem recht kalten Orte stehen gelassen. Man hebt dann die obere Schicht ab, die eine große Menge salpetrigsaures Aethyloxyd enthält; sie wird mit einer schwachen Kalilösung geschüttelt, und durch Stehen über Chlorcalcium entwässert.

Das reine salpetrigsaure Aethyloxyd ist farblos, von angenehmen Geruche nach Reinetten; seine Dichtigkeit ist 0,886; es siedet bei 21°.

Schwefligsaures Aethyloxyd, $C^4H^5O.SO^2$.

§ 1347. Dieser Aether bildet sich nicht bei der direkten Einwirkung der schwefligen Säure auf Alkohol, oder auf ein Gemenge von Alkohol mit Schwefelsäure, aber wohl beim Uebergießen von Schwefelprotochlorür mit Alkohol; das Gemenge erhitzt sich dabei unter Entwickelung von Chlorwasserstoff und Abscheidung von Schwefel. Bei der Destillation geht anfangs Alkohol über; wenn aber die Temperatur allmählig auf 170° gestiegen ist, so folgt ein farbloses Liquidum von münzenartigem Geruch, dessen Dichtigkeit 1,085 ist. Dies ist das schwefligsaure Aethyloxyd. Es zersetzt sich allmählig in Berührung mit feuchter Luft.

Borsaures Aethyloxyd, $C^4H^5O.2BO^3$.

§ 1348. Mengt man gleiche Gewichtstheile geschmolzene, feingepulverte Borsäure und absoluten Alkohol, so erhitzt sich die Masse beträchtlich; man destillirt nun aus einer Retorte, in der ein Thermometer befestigt ist; zuerst geht Alkohol über, bald steigt aber die Temperatur über 100°. Wenn sie 110° erreicht hat, unterbricht man die Destillation. Der erkaltete Rückstand wird mit Aether behandelt, die ätherische Lösung verdunstet und der klebrige Rückstand im Oelbade auf 200° erhitzt. Diese durchsichtige, glasige Masse ist borsaures Aethyloxyd. Schon bei gewöhnlicher Temperatur ist es etwas weich, bei

40—50° noch mehr, so daß man es in Fäden ziehen kann. Es besitzt einen schwachen ätherischen Geruch; bei 200° giebt es weiße Dämpfe. Bei 300° zersetzt es sich unter Entwickelung von sehr reinem Elaylgas. Mit lauwarmem Wasser zersetzt es sich in Alkohol und Borsäure. Alkohol und Aether lösen es auf; bei Zusatz von Wasser gestehen diese Lösungen gelatinös. Bei der Destillation des borsauren Aethyloxyds mit Alkohol geht mit den Alkoholdämpfen eine merkliche Menge des Aethers über; der Alkohol brennt daher mit schön grüner Flamme.

Kieselsaures Aethyloxyd,

$3\,C^4H^5O.\,SiO^3$ und $3\,C^4H^5O.\,2SiO^3$.

§ 1349. Wenn man in Chlorkiesel, $SiCl^3$ (§ 245) vorsichtig absoluten Alkohol gießt, so erfolgt eine sehr heftige Zersetzung unter reichlicher Entwickelung von Chlorwasserstoffgas. Man gießt so lange Alkohol zu, bis nach einem neuen Zusatze keine Gasentwickelung mehr erfolgt; destillirt man dann, so entwickelt sich zuerst Chloraethyl, bald steigt der Siedepunkt aber auf 160°; das Meiste destillirt zwischen 160—170° und wird besonders aufgefangen. Wenn die Temperatur über 170° steigt, so wechselt man die Vorlage und destillirt bis zur Trockne. Das zwischen 160—170° erhaltene Destillat wird nochmals destillirt. Das zwischen 162 und 163° übergegangene ist reines kieselsaures Aethyloxyd von der Formel: $3\,C^4\,H^5\,O.\,Si\,O^3$. Diese Aetherverbindung weicht aber in ihrer Zusammensetzung von den bisher betrachteten sehr ab, denn sie enthält 3 Aeq. Aether auf 1 Aeq. Kieselsäure. Das kieselsaure Aethyloxyd ist eine farblose Flüssigkeit, von durchdringendem ätherischem Geruche und pfefferartigem Geschmacke. Seine Dichtigkeit ist 0,942. Wasser zersetzt es allmählig, ohne es zu lösen, unter Abscheidung von Kieselsäure. Wenn man diesen Aether in einer schlecht verschlossenen Flasche langsam auf Kosten der atmosphärischen Feuchtigkeit der Zersetzung überläßt, so wird er stets zäher, bis er endlich eine ziemlich harte glasige, vollkommen durchsichtige Masse von wasserhaltiger Kieselsäure hinterläßt.

Aus dem Destillate, was bei der Bereitung des vorigen kieselsauren Aethyloxydes, zwischen 250 und 300° übergeht, läßt sich leicht ein zweites kieselsaures Aethyloxyd von der Formel $3C^4H^5O.2SiO^3$ erhalten. Die beiden Verbindungen der Kieselsäure mit Aethyloxyd haben sehr abweichende Formeln von denen der übrigen Aetherverbindungen. Wie wir oben (§ 244) gesehen haben, sind die Chemiker nicht einig über das Aequivalent des Silicium und somit auch nicht über die Formel der Kieselsäure; einige geben ihr die Formel SiO; in diesem Falle änderten sich die Formeln folgender Maaßen:

aus $3C^4H^5O.SiO^3$ würde $C^4H^5O.SiO$,
„ $3C^4H^5O.2SiO^3$ „ $C^4H^5O.2SiO$;

bei dieser Annahme würden die letzteren Formeln also einer neutralen und einer sauren Verbindung entsprechen.

Kohlensaures Aethyloxyd.

§ 1350. Das neutrale kohlensaure Aethyloxyd $C^4H^5O.CO^2$ läßt sich nicht durch direkte Einwirkung der Kohlensäure auf Alkohol erhalten, sondern man hat diesen Aether durch Destillation des oxalsauren Aethyloxyds mit Kalium erhalten. Man bringt zu seiner Darstellung das oxalsaure Aethyloxyd in eine tubulirte Retorte und trägt dann so lange Kalium oder Natrium in kleinen Stücken darin ein, bis sich kein Gas mehr entwickelt; dies Gas ist Kohlenoxydgas. In der Retorte bleibt eine dunkelrothe Flüssigkeit; man setzt derselben Wasser zu und destillirt. Das kohlensaure Aethyloxyd bildet die obere Schicht des Destillates; es wird abgehoben und über Chlorcalcium destillirt.

So erhalten stellt es eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar von aromatischem Geruch und brennendem Geschmack. Seine Dichtigkeit ist 0,975. Es siedet bei 126°. Seine Dampfdichze ist zu 4,1 beobachtet. Das Aequivalent $C^4H^5O.CO^2$ wird von 2 Vol. Dampf repräsentirt. Eine alkoholische Kalilösung zersetzt es in der Kälte nur unbedeutend, beim Erhitzen bildet sich kohlensaures Kali und Alkohol wird abgeschieden.

Mit einer Ammoniaklösung zersetzt sich das kohlensaure Aethyloxyd in Alkohol und eine weiße krystallisirbare, in Wasser und Alkohol lösliche Verbindung, die man Urethan genannt hat. Ihre Formel ist $C^4H^5O.(C^2O^3.NH^2)$; man kann diese Substanz betrachten als eine Verbindung von Aethyloxyd mit einer besonderen Säure $C^2O^3.NH^2$, die den Namen Carbaminsäure erhalten hat. Die Bildung des Urethans, als carbaminsaures Aethyloxyd betrachtet, würde dann durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2(C^4H^5O.CO^2)+NH^3=C^4H^5O.(NH^2.C^2O^3)+C^4H^6O^2.$$

Leitet man kohlensaures Gas bis zur Sättigung durch eine concentrirte Lösung von Aetzkali in absolutem Alkohol, so gesteht die Lösung endlich durch eine reichliche Ausscheidung von neutralem und saurem kohlensauren Kali nebst kohlensaurem Aethyloxyd-Kali, welches letztere erst durch Zusatz von Aether noch vollständig ausgefällt wird. Nach dem Abgießen der Flüssigkeit zieht man aus dem festen Salzgemenge durch absoluten Alkohol das kohlensaure Aethyloxyd-Kali aus, die filtrirte Lösung läßt man in gut entwässerten Aether fallen, wodurch das Salz wieder gefällt wird. Im luftleeren Raume getrocknet hat es die Formel $KO.(C^4H^5O.2CO^2)$; es bildet weiße, perlmutter glänzende, fett anzufühlende Flitterchen. In Berührung mit Wasser zerfällt es augenblicklich in Alkohol und doppelt kohlensaures Kali. Man betrachtet jenes Salz entweder als das Kalisalz einer eigenthümlichen, der Aetherschwefelsäure analogen Säure, nämlich der Aetherkohlensäure oder gleichsam als ein Doppelsalz von kohlensaurem Kali mit kohlensaurem Aethyloxyd.

Chlorbicarbonsaures Aethyloxyd, $C^4H^5O.C^2O^3Cl$.

§ 1351. Gießt man absoluten Alkohol in einen mit gasförmiger Chlorkohlensäure (§ 258) gefüllten Kolben, so erhitzt sich der Alkohol und es bilden sich zwei Schichten, von denen die untere den chlorbicarbonsauren Aether enthält. Er wird durch Stehen über Bleiglätte und Chlorcalcium, und zuletzt durch Destillation gereinigt.

Dieser Aether ist eine farblose Flüssigkeit, von durchdringendem zu Thränen reizendem Geruche; seine Dichtigkeit ist 1,133; er siedet bei 94° und brennt mit grüner Flamme. Von siedendem Wasser wird er zersetzt. Er läßt sich ansehn als eine Verbindung von kohlensaurem Aethyloxyd $C^4H^5O.CO^2$ mit Chlorkohlensäure COCl. Ammoniak zersetzt ihn, wobei Chlorammonium, kohlensaures Ammoniumoxyd und kohlensaures Aethyloxyd entsteht.

Oxalsaures Aethyloxyd.

§ 1352. Neutrales oxalsaures Aethyloxyd, $C^4H^5O.C^2O^3$, erhält man am besten auf folgende Weise: 1 Th. bei 100° getrocknete Oxalsäure $C^2O^3.HO$ wird mit 6 Th. absolutem Alkohol aus einer tubulirten Retorte so lange destillirt, bis das eingesenkte Thermometer, welches bis auf den Boden der Retorte reicht, einen Siedepunkt von 140° anzeigt. Man schüttet das abdestillirte zurück und destillirt, bis der Siedepunkt auf 160° gestiegen ist. Der Rückstand wird nun mit Wasser verdünnt; worauf sich der Oxaläther als eine schwere Flüssigkeit abscheidet. Man wäscht ihn wiederholt mit Wasser und destillirt ihn über Bleiglätte. Nach einigem Stehen über Chlorcalcium ist das oxalsaure Aethyloxyd rein; es stellt eine farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruche dar, seine Dichtigkeit ist 1,093; es ist in Wasser sehr wenig löslich; mit Alkohol aber in jedem Verhältnisse mischbar. Seine Dampfdichte ist 5,078; es siedet bei 184°; sein Aequivalent $C^4H^5O.C^2O^3$ entspricht 2 Vol. Dampf.

Mit Kalilösung zersetzt sich der oxalsaure Aether in Alkohol und Oxalsäure; mit der Zeit bewirkt selbst reines Wasser diese Zerlegung. Wenn dieser Aether sich allmählig in schlecht verschlossenen Flaschen mit der Feuchtigkeit der Luft zersetzt, so setzen sich Krystalle von wasserhaltiger Oxalsäure ab. Ammoniak erzeugt mit dem oxalsauren Aether zwei merkwürdige Produkte: Oxamid und Oxaminäther.

Wenn man Oxaläther tropfenweise in eine Auflösung von Ammoniak in absolutem Alkohol fallen läßt, so bildet sich eine

eigenthümliche Verbindung, die man früher Oxamethan nannte, jetzt aber als eine Verbindung von Aether C^4H^5O mit einer eigenthümlichen Säure, nämlich Oxaminsäure $C^2O^2NH^2.\ C^2O^3$ betrachtet. Diese Verbindung scheidet sich beim Verdampfen der Flüssigkeit in Form von blättrigen Krystallen aus, die bei 100° schmelzen und bei 120° unverändert destilliren. Dieser Körper ist leicht löslich in Wasser und Alkohol; die wässrige Lösung zersetzt sich beim Sieden in doppelt oxalsaures Ammoniumoxyd und Alkohol. Die Formel dieses Aethers ist $C^4H^5O.\ (C^2O^2NH^2.\ C^2O^3)$; folgende Gleichung drückt den Vorgang bei seiner Bildung aus:

$$2(C^4H^5O.C^2O^3)+NH^3=C^4H^5O.(C^2O^2NH^2.C^2O^3)+C^4H^6O^2.$$

Wie wir schon gesehen haben entsteht das Oxamid $C^2O^2NH^2$ bei der Destillation des oxalsauren Ammoniumoxyds; noch leichter läßt es sich durch Zersetzung von oxalsaurem Aethyloxyd mit wässrigem Ammoniak darstellen. Es ist eine weiße krystallinische Substanz, die sich in kaltem Wasser fast gar nicht, in heißem Wasser sehr wenig auflöst und sich beim Erkalten wieder absetzt. Verdünnte Säuren und Alkalien wirken in der Kälte nicht darauf ein; aber beim Sieden mit denselben nimmt das Oxamid wieder 2 Aeq. Wasser auf, und es entsteht wieder oxalsaures Ammoniumoxyd, $NH^4O.\ C^2O^3$.

Wenn man eine Auflösung von oxalsaurem Aethyloxd in absolutem Alkohol mit soviel Aetzkali, gleichfalls in absolutem Alkohol gelöst, versetzt, daß gerade die Hälfte der im oxalsauren Aether enthaltenen Säure davon neutralisirt wird, so scheidet sich ein Salz in zarten Blättchen aus, was in absolutem Alkohol fast unlöslich ist; nämlich ätheroxalsaures Kali, $KO.\ (C^4H^5O.\ 2C^2O^3)$, was bisweilen auch als eine Doppelverbindung von oxalsaurem Kali $KO.\ C^2O^3$ mit oxalsaurem Aethyloxyd, $C^4H^5O.\ C^2O^3$, betrachtet und demgemäß oxalsaures Aethyloxyd-Kali genannt wird. Dies Salz löst sich in Wasser unzersetzt auf; es krystallisirt aber schwierig wieder aus der Lösung. Hätte man zuviel Kali zugesetzt, so erhält man nur oxalsaures Kali und Alkohol. Sollte jenes Salz mit oxalsaurem Kali verunreinigt sein, so behandelt man es mit ver-

dünntem Weingeist, der nur das ätheroxalsaure Kali auflöst. Versetzt man diese Lösung mit Schwefelsäure, so scheidet sich schwefelsaures Kali aus. Die in Lösung bleibende Aetheroxalsäure giebt mit Baryt gesättigt ätheroxalsauren Baryt. Wird die wässrige Lösung der Aetheroxalsäure verdunstet, so zersetzt sie sich leicht und man erhält Krystalle von Oxalsäure.

Schleimsaures Aethyloxyd, $C^4H^5O.\ C^6H^8O^7$.

§ 1353. Die Schleimsäure bildet bei direkter Wirkung auf Alkohol keinen Aether; wenn aber in eine warm bereitete und wieder erkaltete Auflösung von 1 Th. Schleimsäure in 4 Th. Schwefelsäure 4 Th. Alkohol nach und nach gegossen werden, so setzen sich nach einiger Zeit nadelförmige Krystalle ab, die man durch Auflösen in siedendem Alkohol und Krystallisiren rein erhält. Diese Krystalle sind schleimsaures Aethyloxyd $C^4H^5O.\ C^6H^8O^7$; es schmilzt bei 140° und zersetzt sich bei 170° ohne zu destilliren. In kochendem Wasser löst es sich auf und krystallisirt beim Erkalten fast vollständig wieder heraus. Siedender Alkohol löst es ebenfalls auf; beim Erkalten scheidet sich aber alles bis auf Spuren wieder aus.

Verbindungen des Aethers mit Chlormetallen.

§ 1354. Der Aether verbindet sich mit mehreren Chlormetallen, vorzüglich mit den Bichloriden von Zinn und Titan zu krystallinischen Verbindungen. Wenn man in eine recht trockne Flasche mit Zinn- oder Titan-Bichlorid ein offenes Rohr mit Aether stellt, und die Flasche verschlossen stehen läßt, so setzen sich auf der Glaswand sehr scharf ausgebildete Krystalle ab von der Formel $2C^4H^5O.\ SnCl^2$ oder $2C^4H^5O.\ TiCl^2$. In Aether und Alkohol lassen sich diese Krystalle unzersetzt auflösen; in Berührung mit Wasser zersetzen sie sich rasch, wobei Aether frei wird.

Verbindung des Aethers mit Schwefelkohlenstoff, Aethersulfocarbonsäure oder Xanthogensäure, $C^4H^5O.\ 2CS^2$.

§ 1355. Diese Verbindung bildet sich, wenn man zu einer Auflösung von Kali in absolutem Alkohol, tropfenweise Schwefelkohlenstoff gießt, bis die Auflösung ihre alkalische Reaction verloren hat; ein orangefarbenes krystallisirtes Kalisalz von der Formel $KO.(C^4H^5O.\ 2CS^2)$ scheidet sich aus; man kann es also betrachten als das Salz einer Aethersäure, worin der Aether mit Kohlensulfid CS^2, verbunden ist: sie wird auch Xanthogensäure genannt.

Man scheidet diese Säure ab, indem man eine Auflösung jenes Salzes mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure zersetzt; die Flüssigkeit wird milchig; es scheidet sich ein farbloses Oel ab, welches mehrmals mit Wasser abgewaschen wird; die so erhaltene Xanthogensäure ist sehr wenig beständig. Die xanthogensauren Alkalien sind in Wasser leicht löslich; die übrigen Metalloxydsalze dieser Säure werden als unlösliche gelbe Niederschläge gefällt. Die Produkte bei der Destillation dieser Salze sind noch nicht genügend untersucht.

Verbindungen des Aethyls mit Salzbildern.

§ 1356. In den bisherigen Verbindungen des Aethers mit Sauerstoffsäuren fanden wir als elektropositiven Bestandtheil den sauerstoffhaltigen Körper, C^4H^5O, den wir als basisches Oxyd Aethyloxyd genannt haben. Analog andern basischen Oxyden wird bei einer Statt findenden Verbindung zwischen Aether und einer Wasserstoffsäure der Sauerstoff des Aethyloxyds mit dem Wasserstoff der Säure als Wasser abgeschieden und das Aethyl verbindet sich, wie ein Metall, mit dem Salzbilder zu einer neutralen Verbindung. (B.)

Aethylchlorür, C^4H^5Cl.

§ 1357. Das Aethylchlorür bildet sich direkt bei Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Alkohol. Man sättigt absoluten Alkohol, der durch Umgebung mit Eis kalt gehalten wird, vollständig mit Chlorwasserstoffgas und destillirt darauf; das entweichende Gas wird durch eine Waschflasche mit Wasser geleitet, welches in einer Temperatur von 25—30° erhalten wird, von hieraus gelangt das Gas in eine Vorlage, die durch eine Kältemischung gut abgekühlt wird. Bei dieser Vorrichtung wird in der Waschflasche das Chlorwasserstoffgas und der Alkohol zurückgehalten, das Aethylchlorür, was bei allen Temperaturen über 13° gasförmig ist, geht durch die Waschflasche in die äußere Vorlage. Um dasselbe von den letzten Spuren von Wasser und Alkohol zu befreien, destillirt man es mit concentrirter Schwefelsäure. Folgende Gleichung drückt den Proceß bei seiner Darstellung aus:

$$C^4H^6O^2 + HCl = C^4H^5Cl + 2HO.$$

Man kann das Aethylchlorür auch dadurch erhalten, daß man eine Mischung von Alkohol von 0,85 Dichtigkeit mit käuflicher concentrirter Chlorwasserstoffsäure erhitzt. Das entweichende Gas wird zuerst durch eine Waschflasche mit Wasser von 20—25° und darauf durch eine zweite Flasche mit concentrirter Schwefelsäure von derselben Temperatur, endlich in eine stark abgekühlte Vorlage geleitet. Oder man übergießt 12 Th. Kochsalz mit einer Mischung aus 1 Th. Schwefelsäure und 5 Th. Alkohol. Wenn die Temperatur des Laboratoriums über 15° ist, so kann man das Aethylchlorür als Gas über Quecksilber auffangen.

Bei niedrigen Temperaturen ist das Aethylchlorür eine farblose Flüssigkeit, von belebendem, etwas zwiebelartigem Geruch. Seine Dichtigkeit ist bei 0° 0,921. Es siedet bei 12,5° unter gewöhnlichem Atmosphärendruck. Um es aufzubewahren, muß man es in Kölbchen füllen, deren Hals vor der Lampe luftdicht geschlossen ist. Es löst sich in 50 Th. Wasser von 0°;

mit Alkohol mischt es sich in jedem Verhältniß. Seine Dampfdichte ist 2,235; sein Aequivalent C^4H^5Cl entspricht 4 Vol. Dampf. Wässrige alkalische Lösungen zersetzen es langsam, alkoholische Lösungen bewirken aber unmittelbare Zersetzung.

Das Aethylchlorür verbindet sich mit verschiedenen Chlormetallen; diese Verbindungen lassen sich analog den Verbindungen des Aethers mit Sauerstoffsäuren betrachten, so daß das Aethylchlorür gleichsam als Basis und das Metallchlorid als Säure in der Verbindung anzusehen ist. So löst Zinnchlorid das Aethylchlorür in großer Menge auf, und es scheidet sich dann eine feste Verbindung in nadelförmigen Krystallen ab. Antimonchlorid bildet ebenfalls eine feste, krystallinische Verbindung; aber bald erfolgt eine Zersetzung und Bildung von Antimonchlorür. Selbst mit Eisenchlorid bildet das Aethylchlorür eine feste Verbindung. In Berührung mit Wasser zersetzen sich aber diese Verbindungen und Aethylchlorür wird wieder frei.

Von wasserfreier Schwefelsäure wird das Aethylchlorür in großer Menge absorbirt, und es bildet sich eine an der Luft rauchende, in der Wärme leicht zersetzbare Flüssigkeit.

Aethylbromür, C^4H^5Br.

§ 1358. Man erhält das Aethylbromür, indem man in eine tubulirte, mit Vorlage versehene Retorte 1 Th. Phosphor und 40 Th. Alkohol von 0,85 Dichtigkeit bringt und darauf durch den Tubulus tropfenweise 7—8 Th. Brom zusetzt. Bei der Einwirkung des Broms auf den Phosphor, bei Gegenwart des Wassers im Alkohol, bildet sich phosphorige Säure und Bromwasserstoffsäure; diese letztere Säure verwandelt den Alkohol in Aethylbromür:

$$C^4H^6O^2 + HBr = C^4H^5Br + 2HO.$$

Wenn die Einwirkung beendigt ist, so erwärmt man die Retorte, während die Vorlage sehr kalt gehalten wird. Man wäscht das Aethylbromür mit einer sehr verdünnten Kalilösung, worauf es über Chlorcalcium destillirt wird. Es ist ein farb-

loses Liquidum von einer Dichtigkeit von 1,473 bei 0°, was bei 41° siedet.

Aethyljodür, $C^4 H^5 J$.

§ 1359. Man bereitet es durch Erwärmen von 5 Th. Phosphorjodür mit 2 Th. Alkohol von 0,85 Dichtigkeit. Die in der Vorlage gesammelte Flüssigkeit wird mit alkalischem Wasser geschüttelt und darauf über Chlorcalcium destillirt. Das Aethyljodür ist eine farblose Flüssigkeit, bei 0° ist seine Dichtigkeit 1,97; es siedet bei 70°. Im Lichte wird es in Folge beginnender Zersetzung rasch braun gefärbt. Seine Formel $C^4 H^5 J$ entspricht 4 Vol. Dampf.

Aethylcyanür, $C^4 H^5 Cy$.

§ 1360. Man erhält diesen Aether durch Destillation einer concentrirten Lösung von ätherschwefelsaurem Baryt mit Cyankalium; man wäscht das destillirte Produkt mit schwach alkoholischem Wasser und destillirt es mit Chlorcalcium. Das Aethylcyanür bildet eine farblose Flüssigkeit, von starkem Knoblauchgeruch; es ist sehr giftig. Seine Dichtigkeit ist 0,787; es siedet bei 82°. Wässrige Lösungen von Alkalien zersetzen es langsam; von Quecksilberoxyd wird es viel rascher zersetzt.

Schwefeläthyl, $C^4 H^5 S$.

§ 1361. Analog wie das Kalium durch Verbindung mit 1 Aeq. Sauerstoff zu einer Basis wird, die sich mit Sauerstoffsäuren zu Salzen verbindet, und wie dasselbe Metall auch mit 1 Aeq. Schwefel verbunden eine Basis liefert, die mit den Sulfosäuren Schwefelsalze bildet, so liefert uns auch die Molecul-Gruppe $C^4 H^5$, die wir Aethyl nennen, mit 1 Aeq. Sauerstoff verbunden, eine Sauerstoffbasis, die mit den kräftigsten Sauerstoffsäuren neutrale Verbindungen giebt. Wenn aber jenes Aethyl mit 1 Aeq. Schwefel verbunden ist, so sehen wir dies Schwefeläthyl, analog dem Schwefelkalium, mit den Sulfosäuren neutrale Verbindungen bilden, die sich den Schwefelsalzen anreihen. (B.)

Das Schwefeläthyl entsteht, wenn man Chloräthyl in eine alkoholische Lösung von Einfach-Schwefelkalium leitet. Man läßt dann die Flüssigkeit 24 Stunden in einer wohl verschlossenen Flasche ruhig stehen und unterwirft sie dann der Destillation. In der Vorlage erhält man Wasser, Chloräthyl und Schwefeläthyl. Dies Gemenge wird mehrmals mit Wasser geschüttelt, um daraus den Alkohol und das Chloräthyl aufzulösen; die überstehende Flüssigkeitsschicht wird mit einer Pipette abgehoben und über Chlorcalcium destillirt, wobei man das zuerst Uebergehende noch beseitigt, weil es Chloräthyl enthalten kann.

Das Schwefelaethyl stellt eine farblose, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit dar, von durchdringendem Knoblauchgeruch; seine Dichtigkeit ist 0,825; es siedet bei 73°. Es ist in Wasser sehr wenig löslich, in Alkohol nach jedem beliebigen Verhältnisse. Seine Dampfdichte ist 3,138; sein Aequivalent C^4H^5S entspricht 2 Vol. Dampf, wie bei dem gewöhnlichen Aether C^4H^5O.

§ 1362. Wenn man Chloraethyl in eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat, $KS.HS$ (§ 459.), leitet und destillirt, so erhält man eine viel flüchtigere Flüssigkeit, deren Zusammensetzung durch die Formel $C^4H^6S^2$ ausgedrückt wird. Von der Formel des Alkohols unterscheidet sich diese also dadurch, daß statt der 2 Aeq. O 2 Aeq. S eingetreten sind. Bringt man diese Verbindung mit Quecksilberoxyd zusammen, so entsteht unter heftiger Einwirkung und Erhitzung eine weiße, krystallinische Masse. Danach nannte Zeise, der Entdecker dieser Verbindung, dieselbe Mercaptan (mercurium captans).

Man kann das Aethylsulfhydrat auch erhalten, indem man eine Lösung von Kaliumsulfhydrat mit einer concentrirten Lösung von ätherschwefelsaurem Kalk mischt und im Wasserbade destillirt:

$$KS.HS + CaO.(C^4H^5O.2SO^3) = C^4H^5S.HS + KO.SO^3 + CaO.SO^3.$$

Die Vorlage muß sehr gut abgekühlt werden wegen der großen Flüchtigkeit des Produktes. Durch vorsichtige Destilla-

tion mit ein wenig Quecksilberoxyd scheidet man noch etwas beigemengten Schwefelwasserstoff ab.

Das Aethylsulfhydrat ist eine farblose Flüssigkeit, von einem sehr durchdringenden, höchst unangenehmen Zwiebelgeruche; seine Dichtigkeit ist 0,84. Bei —22° erstarrt es, und bei +36° siedet es. Seine Dampfdichte ist 2,14; das Aequivalent $C^4H^5S + HS$ entspricht 4 Vol. Dampf, wie beim Alkohol.

Das Aethylsulfhydrat giebt mit mehreren Metalloxyden Verbindungen, in denen 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Metall ersetzt ist. Man hat diese Verbindungen Mercaptide genannt. Die interessanteste und am leichtesten darzustellende ist das Quecksilber-Mercaptid oder das Schwefelaethyl-Schwefel-Quecksilber. Um es zu erhalten gießt man eine alkoholische Auflösung von Aethylsulfhydrat in kleinen Portionen auf rothes Quecksilberoxyd; unter starkem Erhitzen erfolgt die Verbindung zu einer festen weißen Masse. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol erhält man es in weißen, perlmutterglänzenden Blättchen von der Formel $C^4H^5S . HgS$. Es schmilzt gegen 85°; über 120° zersetzt es sich. Durch Schwefelwasserstoff wird es zersetzt in Schwefelquecksilber und Aethylsulfhydrat.

Eine alkoholische Auflösung von essigsaurem Bleioxyd giebt auf Zusatz von Aethylsulfhydrat einen gelben, krystallinischen Niederschlag von Schwefelaethyl-Schwefelblei, $C^4H^5S . PbS$.

Kalium verbindet sich beim Erwärmen mit Aethylsulfhydrat unter Entwickelung von Wasserstoffgas zu Schwefelaethyl-Schwefelkalium, $C^4H^5S . KS$:

$$C^4H^5S . HS + K = C^4H^5S . KS + H;$$

die Masse wird in Alkohol gelöst, woraus sich beim Verdunsten eine weiße, körnige Substanz absetzt. Durch Zersetzung dieser Verbindung mit Säuren erhält man ein Kalisalz und Aethylsulfhydrat. Mit einer alkoholischen Quecksilberchlorid-Lösung giebt es Chlorkalium und Quecksilber-Mercaptid.

Wenn man eine concentrirte Lösung von 2 Th. Kalium-Pentasulfuret, KS^5, mit 3 Th. ätherschwefelsaurem Kalk destillirt, und das erhaltene Destillat nach dem Waschen mit Wasser

noch einmal über Chlorcalcium destillirt, so erhält man das Aethylbisulfuret, $C^4H^5S^2$, eine bei 151° siedende farblose Flüssigkeit, von sehr unangenehmem Knoblauchgeruch. Ihre Dichtigkeit ist nahe zu 1,00.

Wird überschüssiges Aethylsulfhydrat mit verdünnter Salpetersäure erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit durch etwas salpetrige Säure roth; bei weiterem Erhitzen verschwindet die Farbe und es scheidet sich nach einiger Zeit eine ölartige Flüssigkeit ab. Man setzt allmählig mehr Salpetersäure zu, bis das Aethylsulfhydrat vollständig zersetzt ist; man verdünnt mit Wasser, wäscht die ölartige Flüssigkeit wiederholt mit Wasser und destillirt. So erhält man eine äußerst unangenehm riechende Flüssigkeit, die bei 130° siedet, aber dabei schon in Zersetzurg übergeht; ihre Dichtigkeit ist 1,24. Nach ihrer Formel $C^4H^5S . SO^2$ wäre es eine Verbindung von Schwefelaethyl mit schwefliger Säure.

Bei längerer Einwirkung der verdünnten Salpetersäure auf Aethylsulfhydrat bis zum Aufhören aller Oxydation, erhält man eine Säure, die mit Basen krystallisirbare Salze giebt. Nach der Analyse des Barytsalzes ist dessen Formel:

$$BaO . (C^4H^5S^2O^4) + HO.$$

§ 1363. Wenn Aethylchlorür in eine alkoholische Auflösung von Kaliumsulfocarbonat (§ 459.) $KS . CS^2$, geleitet wird, so bildet sich Aethylsulfocarbonat, $C^4H^5S . CS^2$, welches als Schwefelverbindung seine entsprechende Sauerstoffverbindung im kohlensauren Aethyloxyd, $C^4H^5O . CO^2$, findet. Nachdem die Flüssigkeit einige Zeit gestanden hat, treibt man zuerst durch Erwärmen das überschüssige Aethylchlorür aus und setzt dann Wasser zu, wodurch das Aethylsulfocarbonat als eine schwere, nach Knoblauch riechende Flüssigkeit gefällt wird.

Aethylsulfocyanat, $C^4H^5S . C^2NS$, entsteht bei der Destillation concentrirter Lösungen von gleichen Theilen ätherschwefelsaurem Kalk und Kaliumsulfocyanat:

$$CaO(C^4H^5O . 2SO^3) + KS . C^2NS = CaO . SO^3 + KO . SO^3 + C^4H^5S . C^2NS.$$

Das Destillat wird nach mehrmaligem Waschen mit Wasser

noch einmal bei mäßiger Hitze destillirt. So erhält man es als eine farblose, klare Flüssigkeit, deren Dichtigkeit 1,020 ist; es siedet bei 146°. Sein Aequivalent entspricht 4 Vol. Dampf.

Selenäthyl, C^4H^5Se.

§ 1364. Man erhält es durch Destillation von Selenkalium mit ätherweinsaurem Kali. Es verbrennt mit dem rettigähnlichen Selengeruche und rothem Rauche von Selen.

Telluräthyl, C^4H^5Te.

§ 1365. Wenn man Tellurkalium in eine heiße Lösung von ätherweinsaurem Baryt einträgt und darauf destillirt, so erhält man eine rothgelbe, sehr giftige Flüssigkeit, die in Wasser untersinkt und über 100° siedet; es ist Telluräthyl, C^4H^5Te. An der Luft oxydirt es sich langsam und setzt tellurige Säure ab.

Oxydationsprodukte des Alkohols und des Aethers.

§ 1366; Alkohol und Aether werden bei sehr kräftiger Oxydation vollständig verbrannt und in Wasser und Kohlensäure verwandelt. Ist die oxydirende Wirkung aber minder kräftig, so verwandeln sie sich in Essigsäure $C^4H^3O^3 . HO$; und zwar verlieren sie in diesem Falle 2 Aeq. Wasserstoff, wofür aber 2 Aeq. Sauerstoff eintreten, die von dem oxydirenden Körper geliefert werden; der ausgeschiedene Wasserstoff bildet mit 2 anderen Aeq. Sauerstoff Wasser. Man hat so

$$C^4H^5O + 4O = C^4H^3O^3 . HO + HO,$$

oder $$C^4H^5O . HO + 4O = C^4H^3O^3 . HO + 2HO.$$

Bei noch schwächerer Oxydation wird nur 1 Aeq. Wasserstoff abgeschieden und durch 1 Aeq. Sauerstoff ersetzt, so entsteht der Aldehyd, $C^4H^4O^2$. Man hat nämlich:

$$C^4H^5O + 2O = C^4H^4O^2 + HO,$$

oder $$C^4H^5O . HO + 2O = C^4H^4O^2 + 2HO.$$

Aldehyd, $C^4H^4O^2$.

§ 1367. Aldehyd entsteht in vielen Fällen, wo Alkohol, Aether oder Aethylverbindungen einer Oxydation unterworfen sind. Zu seiner Darstellung destillirt man am besten bei gelinder Wärme aus einer Retorte ein Gemenge von 6 Th. conc. Schwefelsäure, 4 Th. Wasser, 4 Th. Alkohol von 0,80 mit 6 Th. fein gepulvertem Braunstein. Die Retorte darf wegen des heftigen Aufschäumens der kochenden Masse nicht über ⅓ gefüllt sein. Das Kühlrohr wird stets mit sehr kaltem Wasser gefüllt, die Vorlage aber mit einer Kältemischung umgeben. Wenn die Einwirkung beendigt ist, so destillirt man das verdichtete Product noch zweimal über sein gleiches Gewicht von Chlorcalcium. Das Destillat enthält außer Aldehyd noch etwas Wasser, Alkohol, essigsaures und ameisensaures Aethyloxyd. Um daraus reines Aldehyd zu erhalten, gießt man es in Aether, den man mit Ammoniakgas gesättigt hat; es scheiden sich dann weiße Krystalle von Aldehyd-Ammoniak, $NH^3 . C^4H^4O^2$, ab. Man löst diese Krystalle in ihrem gleichen Gewichte Wasser auf und zersetzt diese Lösung in einer tubulirten, mit stark erkälteter Vorlage versehenen Retorte durch Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Volumen von Wasser verdünnt ist. Man destillirt im Wasserbade und erhält so eine Flüssigkeit, die nach der Rectification über geschmolzenem Chlorcalcium reines Aldehyd liefert.

Das Aldehyd ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von erstickendem Geruche; seine Dichtigkeit ist bei 18° 0,790; es siedet bei 21,8°. Seine Dampfdichte ist 1,479; das Aequivalent $C^4H^4O^2$ entspricht 2 Vol. Dampf. In Wasser, Alkohol und Aether ist es in jedem Verhältnisse löslich; es verbrennt mit weißer Flamme; gegen Pflanzenfarben verhält es sich indifferent. Aus der Luft absorbirt es, zumal bei Gegenwart von Wasser, leicht Sauerstoff und verwandelt sich in Essigsäure; alle Oxydationsmittel bewirken diese Umwandlung: so wird Silberoxyd von einer Aldehydlösung zu Metall reducirt, wobei sich das metallische Silber wie ein Metallspiegel an die Glaswand anlegt; salpetersaures Silberoxyd bringt bei Zusatz von etwas Ammoniak dieselbe Wirkung hervor. Von den

Alkalien wird das Aldehyd zersetzt, wobei sich neben anderen Producten auch ein braunes Harz bildet, dessen Erscheinung unter solchen Umständen oft als charakteristisch für das Aldehyd bezeichnet wird.

Wird reines, wasserfreies Aldehyd in luftdicht verschlossenen Glasröhren lange aufbewahrt, so erleidet es je nach der Temperatur verschiedene isomerische Modificationen: Bei 0° verwandelt sich das Aldehyd in eine farblose, durchsichtige, krystallinische Substanz, die bei + 2° schmilzt und bei 94° siedet. Diese Substanz hat eine dreimal so große Dampfdichte als das Aldehyd, so daß man annehmen kann, daß ihre Formel ist: $C^{12}H^{12}O^{6}$. Sie ist Elalaldehyd genannt. War die äußere Temperatur aber 15—20°, so bilden sich im Aldehyd lange, prismatische Krystalle, die endlich das Rohr erfüllen. Diese Krystalle verflüchtigen sich bei 120°, ohne zu schmelzen. Diese Substanz ist Metaldehyd genannt; leider kennt man ihre Dampfdichte noch nicht.

Das Aldehyd bildet sich stets, wenn Alkohol an der Luft bei niedriger Temperatur unvollständig verbrennt; z. B. wenn man Alkohol tropfenweise auf Metallplatten fallen läßt, die auf 250° erhitzt sind, oder wenn man einen mit Alkohol getränkten Lampendocht anzündet und wieder ausbläst, sobald der größte Theil des Alkohols verdunstet ist; der Docht verkohlt sich dann und die kleine Menge Alkoholdampf, die mit den noch glimmenden Theilen in Berührung kommt, wird unvollkommen verbrannt und giebt Aldehyd, was sich durch seinen erstickenden Geruch zu erkennen giebt. Auch bei dem Versuche mit der Davy'schen Lampe ohne Flamme bildet sich Aldehyd.

Leitet man Chlorgas in verdünnten, kalten Alkohol, so bildet sich nur Chlorwasserstoff und Aldehyd; das Chlor wirkt dann nur wie ein Oxydationsmittel auf den Alkohol, indem es Wasser zersetzt und sich mit dessen Wasserstoff verbindet:

$$C^4H^5O \,.\, HO + 2\,Cl = 2\,HCl + C^4H^4O^2.$$

Essigsäure, $C^4H^3O^3 . HO$.

§ 1368. Reiner oder nur wasserhaltiger Alkohol erleidet in Berührung mit dem Sauerstoff der Luft keine Veränderung; aber die Verbindung erfolgt leicht bei gleichzeitiger Anwesenheit gewisser Körper, deren Bestandtheile aber nicht mit in die Verbindungen und Zersetzungen eingehen, z. B. in Berührung mit sehr fein zertheiltem metallischen Platin. Große Mengen von Alkohol können durch Berührung mit wenig Platin zur Aufnahme des Sauerstoffs der Luft veranlaßt werden. Um diesen Versuch anzustellen, stellt man ein Schälchen a (Fig. 657.) mit Platinschwarz auf einen Teller unter eine Glasglocke, die oben mit einem Tubulus o versehen ist; man stellt diese Glocke auf drei kleine Holzstäbchen, so daß die Luft von unten eintreten kann; endlich steckt man durch die obere Tubulirung einen langen, fein ausgezogenen Eingußtrichter b c. Der in den Trichter gegossene Alkohol fällt tropfenweise auf das Platinschälchen a, die Temperatur steigt und es entwickeln sich Dämpfe in der Glocke, die sich an den Wänden verdichten und herabrinnen. Die auf dem Teller angesammelte Flüssigkeit ist fast reine Essigsäure; aber es bildet sich zugleich 1) etwas Aldehyd, was sich leicht an seinem Geruche erkennen läßt; 2) eine eigenthümliche Substanz, die man Acetal genannt hat; 3) etwas essigsaures Aethyloxyd (Essigäther), das von der Einwirkung der Essigsäure auf noch nicht zersetzten Alkohol herrührt.



Fig. 657.

Sättigt man die Flüssigkeit mit Kreide und destillirt, so erhält man in der Vorlage Wasser, welches Aldehyd, Essigäther und Acetal gelöst enthält. Läßt man dies Wasser mit seinem gleichen Gewichte Chlorcalcium stehen, so verbindet sich letzteres mit dem Wasser und dem Essigäther und es scheidet sich eine ätherische Schicht ab, die man von Neuem destillirt. Die ersten Portionen, welche übergehen, werden zurückgestellt, weil sie viel Aldehyd enthalten; die letzten Portionen sind reines

Acetal. Dies ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 75° siedet und eine Dichtigkeit von 0,844 hat, im Wasser und Alkohol löslich ist. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{12}H^{14}O^{4}$; es läßt sich betrachten als entstanden aus der Vereinigung von drei Moleculen Aether zu einem einzigen; wobei eins derselben 1 Aeq. Wasserstoff verloren und dafür 1 Aeq Sauerstoff aufgenommen hat.:

$$3C^4H^5O + 2O = C^{12}H^{14}O^4 + HO.$$

§ 1369. Auch organische Fermente und fast alle eiweißartigen Körper bestimmen den Alkohol zur Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft; auf dieser räthselhaften Wirkung beruht die Umwandlung alkoholischer Flüssigkeiten in Essig, d. h. die Oxydation des Alkohols in jenen Flüssigkeiten zu Essigsäure. Manche Weine, die reich an Proteinstoffen sind, werden an der Luft rasch sauer und verwandeln sich in Weinessig. Neue Weine erleiden diese Umwandlung viel rascher als alte, weil sich aus diesen letzteren die Proteinstoffe coagulirt am Boden der Fässer abgesetzt haben; um solche Weine in Essig zu verwandeln, müßte man etwas Hefe dazu thun und der Luft Zutritt gestatten. Was hier von einer Art alkoholischer Flüssigkeiten, nämlich vom Wein, gesagt ist, gilt für alle Arten derselben, selbst für Zuckerlösungen, die ferment-haltig mit der Luft in Berührung stehen. Während der sauren Gährung der alkoholischen Getränke scheidet sich eine schleimige Masse aus, die die Gährung sehr beschleunigt. Diese hauptsächlich aus Protein-Substanzen bestehende Masse hat man Essigmutter genannt.

Wenn die Essigbildung rasch vorwärts gehen soll, so muß die alkoholische Flüssigkeit hinlänglich mit Wasser verdünnt sein und der atmosphärischen Luft hinlängliche Oberfläche darbieten. Im Großen entspricht man bei der Essigfabrikation diesen Forderungen auf folgende Weise: man wendet eine alkoholische Flüssigkeit an, die 1 Th. Alkohol und 8—9 Th. Wasser enthält; zu dieser setzt man etwa $\frac{1}{1000}$ gährungsfähige Flüssigkeit, als: Runkelrübensaft, Kartoffelsaft oder Dünnbier. Diese Flüssigkeit läßt man tropfenweise in Tonnen fallen (Fig. 658.), die mit langen Buchenholz-Hobelspähnen gefüllt sind. Am unteren



Fig. 658.

Theile haben diese Fässer viele Löcher a, a und ebenso am oberen Theile b, b. Ein im oberen Theile eingesetzter Boden cde bildet einen Bottich, in den die alkoholische Flüssigkeit kommt. Dieser Boden ist aber mit zahlreichen Löchern versehen, in jedem steckt ein kurzes Stückchen Bindfaden, der oben durch einen Knoten gehalten wird. Die alkoholische Flüssigkeit zieht sich an den Schnürchen herab, fällt tropfenweise auf die Hobelspähne, fließt so in sehr dünner Schicht ausgebreitet herab und bietet der oxydirenden Wirkung der Luft eine große Oberfläche dar. Die Oxydation erfolgt unter dem Einflusse des in der Flüssigkeit enthaltenen Fermentes und der Proteinsubstanzen des Holzes; die Temperatur steigt und veranlaßt einen Luftzug, der durch die unteren Löcher a eindringt und durch die oberen Löcher b austritt. Die Oxydation geht so schnell, daß die Flüssigkeit, nachdem sie auf den Boden gelangt ist, fast keinen Alkohol mehr enthält. Wenn aber nach dem ersten Durchgange die Umwandlung des Alkohols noch nicht vollständig ist, so läßt man die Flüssigkeit noch einmal durchsickern. Die Gegenwart von etwas Essigsäure fördert die Essiggährung bedeutend; wenn man deßhalb frische Sägespähne anwenden muß, so läßt man sie vorher einige Zeit in starkem Essig liegen. Die Temperatur ist bei diesem Prozesse von großem Einflusse; wäre sie zu niedrig, so müßte man die alkoholische Flüssigkeit warm aufgießen, um die Temperatur im Fasse auf 30—36° zu bringen.

Die sauren Flüssigkeiten, die man so erhält und als Essig benutzt, sind verdünnte Lösungen von Essigsäure und enthalten außerdem die nicht gährungsfähigen Stoffe, die sich in den alkoholischen Flüssigkeiten befanden. Wenn man daraus reine Essigsäure darstellen will, so muß man den rohen Essig destilli-

ren; zuerst geht eine sehr schwache Säure über, die letzten Portionen des Destillates sind die reichsten, aber gewöhnlich sind diese schon etwas verunreinigt durch Zersetzungsprodukte beigemengter fremder Stoffe; die reichsten Flüssigkeiten werden mit kohlensaurem Natron gesättigt und dieses durch Verdunsten krystallisirt. Man zersetzt dies essigsaure Salz durch Destillation mit mehr oder weniger verdünnter Schwefelsäure, je nach der Stärke der Essigsäure, die man erhalten will.

§ 1370. Jetzt werden große Mengen von Essigsäure aus den sauren Flüssigkeiten von der trocknen Destillation des Holzes erhalten. Diese Destillation liefert sehr complicirte Produkte; an Gasen entweichen: Kohlensäure, Kohlenoxydgas, Sumpfgas, ferner: Wasser, welches außer Essigsäure noch eine flüchtige Flüssigkeit, Holzgeist, und einige andere lösliche Stoffe enthält; endlich noch eine schwarze, theerartige Masse. Diese unreine, verdünnte Essigsäure nennt man gewöhnlich Holzsäure oder Holzessig. Zur Gewinnung der reinen Essigsäure aus jener Flüssigkeit sättigt man sie mit Kreide, die so erhaltene Lösung von essigsaurem Kalk wird mit schwefelsaurem Natron zersetzt, wobei sich schwefelsaurer Kalk abscheidet und essigsaures Natron gelöst bleibt. Dieses wird zur Trockne verdunstet und auf 200—250° erhitzt, wobei das essigsaure Salz nicht zersetzt wird, wohl aber die beigemengten empyreumatischen Stoffe. Drei Theile geröstetes essigsaures Natron werden dann mit 9,7 Th. Schwefelsäure destillirt. Das übergehende erste Drittel besteht aus einer schwächeren Essigsäure, die zwei folgenden Drittel bestehen aus sehr concentrirter Säure; sie enthält meistens etwas Schwefelsäure. Um sie davon zu reinigen, destillirt man sie noch einmal über wasserfreies, essigsaures Natron. Die so gereinigte Essigsäure befindet sich aber noch nicht im concentrirtesten Zustande; man kühlt die Säure stark ab, entweder mit Schnee, oder noch besser mit einer Kältemischung; die möglichst concentrirte Säure erstarrt dann krystallinisch $HO . C^4H^3O^3$; die dabei abgeschiedene, wasserhaltigere Säure gießt man ab. Alle krystallisirte Säure wird vereinigt und nach dem Schmelzen noch einmal zum Gefrieren gebracht, aber nur zur Hälfte,

worauf der noch flüssige Theil abgegossen wird. Die feste Säure kann dann als möglichst concentrirt betrachtet werden.

§ 1371. Die möglichst concentrirte Essigsäure enthält nur ein Aequivalent basisches Wasser; in der Kälte ist sie fest; bei +16° schmilzt sie. Oftmals kann man die flüssige Säure auf 0° und darunter abkühlen und selbst umschütteln, ohne daß sie krystallisirt; sobald man aber eine Glasspitze darin eintaucht, so schießt an diesem Punkte unmittelbar ein Krystall an und nach und nach geht die Krystallisation durch die ganze Masse; dabei steigt die Temperatur rasch auf +16°, worauf sie sich beständig erhält, bis die Erstarrung vollständig ist. Im flüssigen Zustande ist ihre Dichtigkeit bei +18° 1,063; ihr Geruch ist belebend und durchdringend; ihr Geschmack ist stark sauer; aber in diesem concentrirten Zustande wirkt sie auf die Haut blasenziehend. Sie siedet bei 120°. Ihre Dampfdichte ist 2,09; diese muß aber bei sehr hoher Temperatur bestimmt werden, weil der Dampf der Essigsäure bei Temperaturen, die nur wenig höher als ihr Siedepunkt sind, sehr beträchtlich von den Gesetzen der permanenten Gase abweicht (§ 1234.). Dem Aequivalente $C^4H^3O^3 . HO$ entsprechen, wie beim Alkohol, 4 Vol. Dampf.

Essitsäure und Wasser mischen sich in allen Verhältnissen; Nach dem ersten Zusatze von Wasser nimmt die Säure eine größere Dichtigkeit an, als die höchst concentrirte Säure hatte; die größte Dichtigkeit, 1,079, bietet die Säure $C^4H^3O^3+3HO$ dar. Setzt man nun noch mehr Wasser hinzu, so nimmt die Dichtigkeit wieder ab. Man kann sich deshalb nicht des Aräometers bedienen, um den Gehalt einer verdünnten Essigsäure zu bestimmen.

Chlor wirkt sehr kräftig auf Essigsäure. Mit der möglichst wasserfreien Säure $C^4H^3O^3 . HO$ bildet das Chlor eine neue Säure, die Chloressigsäure, $C^4Cl^3O^3 . HO$, worin der Wasserstoff der wasserfreien Säure durch eine aequivalente Menge von Chlor ersetzt ist. Ist die Säure verdünnter, so wirkt das Chlor durch Wasserzersetzung oxydirend; die Essigsäure wird dabei zuerst in Oxalsäure und endlich in Kohlensäure verwandelt.

Gewöhnliche Salpetersäure wirkt selbst beim Erwärmen nur schwach auf Essigsäure.

§ 1372. Die Essigsäure bildet mit den Basen zahlreiche Salze, von denen mehrere technische Anwendung finden. Diese Salze sind meistens löslich in Wasser, einige selbst in Alkohol; mit einigen Basen bildet die Essigsäure mehrere verschiedene Salze.

Alle essigsauren Salze werden in der Hitze zersetzt, aber diese Zersetzung erfolgt bei sehr verschiedenen Temperaturen und die Produkte sind je nach der Basis verschieden. Die Salze der Essigsäure mit den leicht reducirbaren Metalloxyden, z. B. Silberoxyd, Quecksilberoxyd, hinterlassen einen metallischen Rückstand und entwickeln einen Theil ihrer Essigsäure unverändert, während eine andere Portion dieser Säure vom Sauerstoff des Metalloxydes vollständig zu Wasser und Kohlensäure verbrannt wird. Die Salze der Essigsäure mit den stärksten Basen, wie z. B. die essigsauren Alkalien, hinterlassen ein kohlensaures Salz als Rückstand und es entweicht statt der Essigsäure eine neutrale flüchtige Flüssigkeit C^3H^3O, das sogenannte Aceton oder Pyroessiggeist; diese Zersetzung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$NaO . C^4H^3O^3 = NaO . CO^2 + C^3H^3O.$$

Die essigsauren Salze mit den Basen von mittlerer Stärke, wie z. B. essigsaures Bleioxyd, erleiden eine verwickelte Zersetzung: es entwickeln sich gleichzeitig unveränderte Essigsäure und Aceton. Die Kohlensäure, die von der zersetzten Portion Essigsäure herrührt, entweicht entweder oder sie bleibt mit der Basis verbunden, je nach der Höhe der Temperatur.

Wenn das Metalloxyd von mittlerer basischer Stärke leicht reducirbar ist, wie Kupferoxyd, so wird ein Theil der Säure vom Sauerstoff des Oxydes zu Kohlensäure verbrannt; der Rückstand besteht aus Metall oder Oxydul.

Die Essigsäure bildet mit Kali zwei krystallisirbare Salze: neutrales essigsaures Kali $KO . C^4H^3O^3$ und doppelt essigsaures Kali $KO . C^4H^3O^3 + HO . C^4H^3O^3$. Das erste erhält man durch Sättigen von Essigsäure mit kohlensau-

rem Kalk und Verdampfen der Lösung; es krystallisirt schwierig und ist in Wasser und Alkohol löslich. Wird es in überschüssiger Essigsäure gelöst und verdunstet, so erhält man krystallisirtes, doppelt essigsaures Kali. Dieses Salz ist zerfließlich; es schmilzt bei 148° und giebt bei 200° monohydratische Essigsäure ab; dies bietet ein Mittel dar, diese Säure sehr rein zu erhalten.

Essigsaures Natron, $NaO . C^4H^3O^3 + 6HO$ — Wie wir schon früher gesehen haben, wird dies Salz bei der Fabrikation des reinen Holzessigs im Großen dargestellt. Es krystallisirt in großen farblosen, durchsichtigen Prismen, die sich oft durch die scharfe Ausbildung ihrer Flächen auszeichnen. Es besitzt einen salzig erfrischenden Geschmack; es bedarf zur Lösung 3 Th. kaltes Wasser und 5 Th. Alkohol. In der Wärme schmilzt es anfangs in seinem Krystallwasser, welches dann entweicht, so daß das Salz wieder fest wird und erst bei stärkerem Erhitzen, ohne zersetzt zu werden, in feurigen Fluß kommt; erst bei einer der Dunkelrothglühhitze naheliegenden Temperatur beginnt seine Zersetzung.

Essigsaures Ammoniumoxyd, $NH^4O . C^4H^3O^3$ — Dies Salz entsteht durch direkte Verbindung des Ammoniaks mit Essigsäure; es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich; es wird als Arzneimittel angewandt. Durch Kochen seiner Lösung verliert es einen Theil seines Ammoniaks und verwandelt sich in zweifach essigsaures Ammoniumoxyd,

Essigsaurer Baryt, $BaO . C^4H^3O^3 + 3HO$, bildet prismatische, glänzend weiße Krystalle; er verliert bei geringer Erwärmung leicht 2 Aeq. Wasser.

Essigsaurer Kalk krystallisirt nur in verworrenen blumenkohlartigen Massen.

Essigsaure Thonerde erhält man durch Fällung einer Auflösung von schwefelsaurer Thonerde mit einer Lösung von essigsaurem Baryt oder essigsaurem Bleioxyd, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Diese Lösung von essigsaurer Thonerde wird in der Färberei angewandt. Will man das feste Salz erhalten, so muß diese Lösung unter der Luftpumpe verdunstet

werden; denn beim Erwärmen entweicht Essigsäure; die neutrale essigsaure Thonerde bleibt in jenem ersten Falle als eine gummiartige Masse ohne alle Zeichen von Krystallisation zurück.

Das essigsaure Kupferoxyd und Bleioxyd haben wir schon bei diesen Metallen hinlänglich beschrieben; diese Salze sind für die Industrie von der größten Wichtigkeit.

Wenn man concentrirte Essigsäure in eine kochende Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, $Hg^2O.NO^5$, schüttet, so setzen sich beim Erkalten weiße krystallinische Blättchen von essigsaurem Quecksilberoxydul, $Hg^2O, C^4H^3O^3$, ohne Krystallwasser ab. Rothes Quecksilberoxyd löst sich leicht in Essigsäure; bei langsamem Verdunsten der Lösung erhält man schöne farblose Krystalle von essigsaurem Quecksilberoxyd $HgO.C^4H^3O^3$. Es löst sich unzersetzt in kaltem Wasser, aber beim Kochen setzt die Lösung vollkommen reines rothes Quecksilberoxyd ab.

Essigsaures Silberoxyd, $AgO.C^4H^3O^3$ erhält man durch Auflösen von kohlensaurem Silberoxyd in Essigsäure; da es in kaltem Wasser wenig löslich ist, so kann man es auch durch doppelte Zersetzung von salpetersaurem Silberoxyd mit essigsaurem Natron darstellen. Wenn die Lösungeu concentrirt sind, so scheidet sich das essigsaure Silberoxyd beim Erkalten in kleinen Krystallen ab.

Essigsaures Aethyloxyd, $C^4H^5O.C^4H^3O^3$.

§ 1373. Das essigsaure Aethyloxyd entsteht direkt bei Einwirkung von Essigsäure auf Alkohol; indessen geht diese Bildung nur langsam von Statten; man muß wasserfreien Alkohol und möglichst wasserfreie Essigsäure verwenden, und das was aus der Retorte überdestillirt ist, mehrmals zurückschütten und wieder destilliren. Viel rascher erfolgt die Aetherbildung, wenn man 10—15% Schwefelsäure zusetzt. Am besten wählt man folgendes Verfahren: 7 Th. concentrirte Schwefelsäure werden mit 8 Th. wasserfreiem Alkohol gemengt und dies mit 10 Th. wasserfreiem essigsaurem Natron oder mit 20 Th. wasserfreiem essigsaurem Bleioxyd aus einer Retorte destillirt,

bis kein Aether mehr übergeht; die Vorlage muß sehr kalt gehalten werden. Dies Destillat wird auf getrocknetes pulvriges kohlensaures Natron geschüttet; hier wird ihm das meiste Wasser und die freie Essigsäure entzogen. Die oben auf schwimmende Schicht wird über Chlorcalcium destillirt und dadurch von Alkohol befreit. Die völlige Reinigung dieses Aethers wird dadurch sehr erschwert, daß der Aether mit Chlorcalcium eine krystallinische Verbindung liefert, die nur durch Zusatz von Wasser zerlegt wird.

Das essigsaure Aethyloxyd ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, von angenehm ätherischem Geruche; seine Dichtigkeit ist 0,907 bei 0°. Er siedet bei 74°; seine Dampfdichte ist 2,920; das Aequivalent $C^4H^5O.\,C^4H^3O^3$ entspricht also 4 Vol. Dampf. Es mengt sich in jedem Verhältniß mit Alkohol und Aether; von Wasser fordert es 7 Th. zur Lösung. Es wird medicinisch angewandt.

Essigschwefelsäure, $C^4H^4O^4.\,2SO^3$.

§ 1374. Wasserfreie Schwefelsäure und monohydratische Essigsäure, $C^4H^3O^3 + HO$, verbinden sich mit einander. Man verdünnt die Flüssigkeit mit Wasser und sättigt sie mit kohlensaurem Baryt. Die freie Schwefelsäure wird als unlöslicher schwefelsaurer Baryt abgeschieden, in der Lösung bleibt löslicher essigschwefelsaurer Baryt, der aus der verdunsteten Flüssigkeit krystallisirt, $2BaO.\,(C^4H^4O^4.\,2SO^3) + HO$. Diese Krystalle verlieren ihr Wasser, ohne zersetzt zu werden. Wenn man aus der Lösung des Barytsalzes die Basis durch tropfenweise zugesetzte Schwefelsäure vorsichtig ausfällt, oder aus dem essigschwefelsauren Bleioxyde das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff abscheidet, so erhält man eine Lösung von Essigschwefelsäure, die beim Verdunsten zerfließliche Krystalle liefert, die bei 62° schmelzen und beim Erkalten krystallinisch erstarren. Bei höherer Temperatur zersetzt sich die Essigschwefelsäure.

Unter der Luftpumpe über wasserfreier Phosphorsäure verliert die Essigschwefelsäure 1 Aeq. Wasser; sie enthält dann noch 2 Aeq. basisches Wasser: $2HO.\,(C^4H^4O^4.\,2SO^3)$.

Aceton, C^3H^3O.

§ 1375. Es wurde schon oben (§ 1372) erwähnt, daß die essigsauren Alkalien bei ihrer Zersetzung durch Erhitzen Aceton geben. Die beste Bereitungsweise dieses Körpers besteht darin, daß man 2 Kil. trocknes essigsaures Bleioxyd mit 1 Kil. feingepulvertem Aetzkalk in einer irdenen Retorte oder in einer eisernen Flasche, wie man sie zum Transport des Quecksilbers benutzt, allmählig bis zum Dunkelrothglühen erhitzt. Die in der Vorlage verdichtete Flüssigkeit wird über Chlorcalcium rectificirt, worauf man sie noch über geschmolzenem Chlorcalcium einige Tage stehen läßt. Dann wird sie noch einmal destillirt, doch nur die ersten ¾ werden als rein betrachtet und getrennt aufgefangen; in dem letzten Viertel ist zwar noch viel Aceton, aber es ist darin auch ziemlich viel von einem anderen erst bei 120° siedenden Stoffe, den man Dumasin genannt hat.

Das Aceton ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche; seine Dichtigkeit ist 0,792; es siedet bei 55,6°; seine Dampfdichte ist 2,022; sein Aequivalent C^3H^3O entspricht 2 Vol. Dampf. Einige Chemiker geben dem Aceton die Formel $C^6H^6O^2$ oder $C^6H^5O.HO$; in diesem Falle entspricht sein Aequivalent 4 Vol. Dampf, wie beim Alkohol. Es verbrennt mit leuchtender Flamme. In Wasser, Alkohol und Aether ist es in jedem Verhältnisse löslich; von Chlorcalcium und Aetzkali wird ihm aber das Wasser leicht entzogen.

§ 1376. Wird 1 Vol. Aceton mit 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure gemischt, so erhält man ein braunes Gemenge, was nach schwefliger Säure riecht. Die mit Wasser verdünnte und mit kohlensaurem Baryt gesättigte Flüssigkeit giebt außer unlöslichem schwefelsauren Baryt ein auflösliches in perlmutterglänzenden Blättern krystallisirendes Barytsalz von der Formel:

$$2BaO.(C^6H^5O.2SO^3) + HO;$$

das Wasser läßt sich durch Trocknen entfernen.

Ganz entsprechend ist das Salz, was man durch Sättigung der sauren Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk erhält:

$$2CaO.(C^6H^5O.2SO^3)+HO.$$

Wendet man weniger Schwefelsäure an, z. B. 2 Vol. Aceton auf 1 Vol. Schwefelsäure, so erhält man auch nach Sättigung der verdünnten Flüssigkeit noch ein lösliches Barytsalz, was aber nur halb soviel Schwefelsäure enthält als das vorige und nur ein 1 Aeq. Basis. Die Formel dieses Salzes ist $BaO.(C^6H^5O.SO^3)+HO$.

§ 1377. Wenn man 2 Vol. Aceton und 1 Vol. Schwefelsäure zusammen destillirt, so erhält man zwei neue Produkte: das Mesitylen, C^6H^4 und den Mesityläther, C^6H^5O.

Das Mesitylen schwimmt auf der Oberfläche des Destillates; es wird mit einer Pipette abgehoben, mehrmals mit reinem Wasser geschüttelt und über Chlorcalcium destillirt. So stellt es dann eine ölige farblose Flüssigkeit dar, von knoblauchartigem Geruche, leichter als Wasser und bei 136° siedend.

§ 1378. Durch Destillation des Acetons mit Schwefelsäure erhält man den Mesityl-Aether unrein; dagegen sehr rein, wenn man Mesitylchlorür, C^6H^5Cl, durch eine alkoholische Kalilösung zersetzt. Man löst zu diesem Zwecke das Mesitylchlorür in Alkohol, versetzt die erhitzte Lösung mit einer alkoholischen Kalilösung bis zur alkalischen Reaction und verdünnt darauf mit Wasser; die abgeschiedene ätherische obere Schicht wird mit einer Pipette abgehoben, mehrmals mit Wasser abgewaschen und über Chlorcalcium destillirt. Es ist eine farblose bei 120° siedende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Seine Formel ist C^6H^5O.

§ 1379. Chlorwasserstoffgas wird von Aceton in großer Menge aufgelöst, man erhält eine braune ölige Flüssigkeit, die durch Stehenlassen mit Bleioxyd von freier Chlorwasserstoffsäure befreit wird; man wäscht sie wiederholt mit Wasser und trocknet sie über Chlorcalcium. Diese Flüssigkeit ist Mesitylchlorür C^6H^5Cl, entsprechend dem Aethylchlorür, C^4H^5Cl; indessen läßt sich die Verbindung auf diese Weise schwer rein erhalten. Leichter gelingt dies, wenn man in 1 Th. Aceton,

was durch Eis abgekühlt wird, 2 Th. Phosphorchlorid, PCl^5 nach und nach in kleinen Portionen einträgt. Man nimmt dann die Masse in Wasser auf, wobei sich das Mesitylchlorür als eine ölige gelbe Flüssigkeit abscheidet. Dies Produkt läßt sich nicht destilliren, weil es in der Wärme zersetzt wird. Alkalische Flüssigkeiten zersetzen es; mit der Zeit bringt selbst reines Wasser diese Zersetzung hervor.

Concentrirte Salpetersäure greift das Aceton sehr heftig an; dabei entstehen verschiedene noch nicht hinlänglich untersuchte Produkte.

§ 1380. Man sieht, daß sich das Aceton nach der Natur seiner Verbindungen sehr dem Alkohol nähert, wenn man dem Aceton die Formel $C^6H^6O^2$ giebt. Aber die Säure $C^6H^5O.2SO^3$, die man mit der Aetherschwefelsäure vergleichen müßte, unterscheidet sich dadurch, daß sie 2 Aeq. Basis sättigt, die Aetherschwefelsäure aber nur 1 Aeq. Basis. Aetherschwefelsäure, Aethylchlorür und die Verbindungen des Aethyloxydes mit Sauerstoffsäuren geben bei Zersetzung mit Alkalien wieder Alkohol; die entsprechenden Acetonverbindungen liefern aber unter ähnlichen Umständen kein Aceton. Leitet man Alkoholdampf über Kalihydrat, das auf 200—300° erhitzt ist, so erhält man essigsaures Kali; Aceton giebt bei solcher Behandlung keine der Essigsäure entsprechende Säure. Endlich hat man bisher aus dem Aceton mit keiner Sauerstoffsäure eine ätherartige Verbindung der Säure mit dem Mesityl-Aether hervorbringen können.

Reihe des Kakodyls.

§ 1381. Wasserfreies essigsaures Kali mit gleichen Theilen arseniger Säure innig gemengt und in einer mit Vorlage versehenen Retorte destillirt, giebt ein flüssiges Destillationsprodukt, welches zuerst den Namen Cadet's Flüssigkeit, später Allarsin und endlich Kakodyloxyd erhielt; es entzündet sich an der Luft und besitzt überhaupt merkwürdige Eigenschaften. Im völlig gereinigten Zustande besitzt diese Substanz die

Formel $C^4H^6.AsO$. Ihrem chemischen Verhalten nach ist sie als ein Oxyd von dem Radical C^4H^6As zu betrachten, was den Namen Kakodyl (von κακωδης, übelriechend und ὕλη, Stoff) erhalten hat. Wie wir bald sehen werden, geht dies Radical zahlreiche Verbindungen ein.

Wegen der leichten Veränderlichkeit dieser Substanz an der Luft, so wie wegen ihrer giftigen Wirkung auf den menschlichen Organismus, muß man bei ihrer Darstellung ganz besondere Vorsichtsmaßregeln anwenden. Die Vorlage muß luftdicht mit der Retorte verbunden sein und ein Ableitungsrohr muß die durchgehenden Gase von der Vorlage aus dem Laboratorium führen. Am Ende der Arbeit enthält die Vorlage drei Schichten von Flüssigkeiten übereinander; die mittlere braune ölige Schicht besteht aus unreinem Kakodyloxyd; man bringt sie mit einem mit Wasser gefülltem Heber in eine mit ausgekochtem Wasser gefüllte Flasche. Nach öfterem Umschütteln mit diesem Wasser gießt man das Wasser ab und löst das Kakodyloxyd in Alkohol; diese Lösung wird in ausgekochtes Wasser gegossen, wo sich jenes dann von Neuem als Oel am Boden der Flasche sammelt; das Wasser wird rasch abgegossen und um den schädlichen Einfluß der Luft abzuhalten leitet man einen raschen Strom von Wasserstoffgas darüber. Um das Wasser und den Alkohol zu absorbiren, läßt man das mit Chlorcalcium versetzte Kakodyloxyd in der verschlossenen Flasche einige Zeit stehen; man decantirt die Flüssigkeit in eine tubulirte Retorte und destillirt sie dann in einem Strome von Wasserstoffgas. So erhält man reines Kakodyloxyd, als eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit. Es hat einen starken sehr widrigen Geruch und ist sehr giftig; seine Dichtigkeit ist 1,46; bei —23° erstarrt es und bei 150° siedet es. Seine Dampfdichte ist 7,8; 1 Vol. dieses Körpers in Gasform enthält also:

2	Vol.	Kohlenstoffdampf . .	0,552
6	„	Wasserstoff . . .	0,552
½	„	Arsenikdampf . . .	5,185
½	„	Sauerstoff	1.688
			7,977

Das Aequivalent C^4H^6AsO entspricht also 2 Vol. Dampf.

Die Zersetzung bei seiner Bildung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2(KO.C^4H^3O^3)+AsO^3=2(KO.CO^2)+2CO^2+C^4H^6AsO.$$

Das Kakodyloxyd ist in Wasser unlöslich, im Alkohol und Aether aber reichlich löslich. Es löst Phosphor und Schwefel auf, ohne sich zu verändern; vom Chlor, Brom und Jod wird es rasch zersetzt. Mit wasserfreier Schwefelsäure bildet es eine krystallinische zerfließliche Verbindung, die sich in Wasser zu einer sauren Flüssigkeit auflöst.

Eine alkoholische Lösung von Kakodyloxyd giebt mit einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid einen weißen Niederschlag, $C^4H^6AsO.2HgCl$. Diese Verbindung löst sich in siedendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten. Quecksilberbromid bildet eine analoge Verbindung.

Kakodyloxyd löst sich in verschiedenen Säuren, gegen die es sich wie eine schwache Basis verhält. Gießt man salpetersaures Silberoxyd in eine Auflösung von Kakodyloxyd in Salpetersäure, so erhält man einen Niederschlag von folgender Zusammensetzung: $3C^4H^6AsO.(AgO.NO^5)$.

§ 1382. An der Luft erhitzt entzündet sich das Kakodyloxyd und verbrennt vollständig unter Ausstoßung dicker Dämpfe von arseniger Säure. Setzt man es aber bedeckt mit einer Schicht Wasser der Wirkung der Luft aus, so erfolgt die Absorption des Sauerstoffs langsam; es bildet sich arsenige Säure, eine eigenthümliche ätherartige Substanz und ein höheres Oxyd des Kakodyls, die Kakodylsäure. Bei Anwesenheit einer genügenden Menge von Wasser löst sich die Kakodylsäure auf. Man verdampft die Lösung und nimmt den Rückstand in siedendem Alkohol auf. Beim Erkalten scheidet sich die Kakodylsäure in farblosen vollkommen meßbaren Krystallen aus. Sie ist geruchlos und fast geschmacklos; an der Luft verändert sie sich nicht. Sie ist viel weniger giftig als arsenige Säure. Bei 230° zersetzt sie sich, ohne zu destilliren. Ihre Formel ist $C^4H^6AsO^4+HO$; sie verbindet sich mit den Basen, giebt aber keine krystallisirbaren Salze. Zinnchlorür

und phosphorige Säure entziehen ihr den Sauerstoff und reduciren sie wieder zu Kakodyloxyd.

§ 1383. Wenn man die Verbindung des Kakodyloxydes mit Quecksilberchlorid destillirt, so erhält man Kakodylchlorür C^4H^6AsCl. Dies Product muß mit Chlorcalcium und mit Aetzkali eine Zeit lang hingestellt und dann mehrmals destillirt werden. Das Kakodylchlorür bildet eine farblose Flüssigkeit, dichter als Wasser, von heftigem Geruche. Es ist unlöslich in Wasser und Aether; in Alkohol löst es sich aber in jedem Verhältnisse auf. Bei einer Kälte von —45° wird es noch nicht fest; es siedet wenig über 100°; sein Dampf entzündet sich an der Luft. Von salpetersaurem Silberoxyd wird ihm alles Chlor vollständig entzogen und Kakodyloxyd wieder gebildet. Kakodyloxyd bildet mit Chlorwasserstoffgas ebenfalls Kakodylchlorür, aber ein Theil fällt gleich in Verbindung mit dem gebildeten Wasser nieder. Die Dampfdichte des Kakodylchlorüs ist 4,86; sein Aequivalent entspricht 4 Vol. Dampf.

Das Bromür und das Jodür des Kakodyls kann man auf ganz analogem Wege darstellen, wie das Chlorür.

Wenn man eine alkoholische Lösung von Kakodylchlorür mit Platinchlorid versetzt, so erhält man einen ziegelrothen Niederschlag, der wahrscheinlich aus einer Verbindung beider Körper besteht; läßt man aber die Flüssigkeit sieden, so löst sich der Niederschlag wieder auf und in der Flüssigkeit läßt sich weder das Platin, noch das Kakodyl durch die gewöhnlichen Fällungsmittel nachweisen. Die neue Verbindung ist eine wirkliche Basis, die mit mehreren Säuren krystallisirbare Verbindungen bildet.

§ 1384. Kakodylsulfuret, C^4H^6AsS oder Schwefelkakodyl erhält man durch Destillation von Kakodylchlorür mit Baryumsulfhydrat; es entwickelt sich Schwefelwasserstoff und nebst Wasser destillirt das Schwefelkakodyl, was durch Stehenlassen über Chlorcalcium und kohlensaurem Bleioxyd und nachherige Destillation in einem Strome von Wasserstoffgas gereinigt wird. Das Schwefelkakodyl ist eine farblose, an der Luft nicht rauchende Flüssigkeit; es ist unlöslich in Wasser, aber leicht lös-

lich in Alkohol und Aether. Durch direkte Verbindung mit mehr Schwefel bildet sich eine schwefelreichere Substanz, die sich durch Auflösung in Aether krystallisirt erhalten läßt. An der Luft absorbirt es rasch Sauerstoffgas und bildet verschiedene Produkte, worunter sich auch Kakodylsäure findet. Chlorwasserstoffsäure zersetzt das Schwefelkakodyl, dabei entwickelt sich Schwefelwasserstoff und Kakodylchlorür wird gebildet; auch Schwefelsäure und Phosphorsäure zersetzen es, wobei schwefelsaures und phosphorsaures Kakodyloxyd gebildet wird.

Die Dampfdichte des Schwefelkakodyls ist 8,39; sein Aequivalent entspricht 2 Vol. Dampf.

§ 1385. Kakodylcyanür, C^4H^6AsCy, erhält man durch Destillation von Kakodyloxyd mit Quecksilbercyanid; es bleibt in der Retorte Quecksilberoxyd zurück. Das übergehende Kakodylcyanür sammelt sich am Boden der Vorlage als eine ölige Schicht, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Man preßt diese Krystalle zwischen doppeltem Fließpapier aus, worauf man sie über Baryt destillirt. Das Kakodylcyanür schmilzt bei 32,5°, es siedet bei 140°. Wasser löst nur Spuren davon auf, Alkohol und Aether lösen es aber in großer Menge. Es gehört zu den giftigsten Stoffen, und man hat sich wohl vor dem Einathmen seiner Dämpfe zu hüten. An der Luft oxydirt es sich sehr rasch. Seine Dampfdichte ist 4,55; das Aequivalent entspricht 4 Vol. Dampf.

§ 1386. Wenn man gut gereinigtes Zink bei Abschluß der Luft mit Kakodylchlorür erwärmt, so bemerkt man, daß das Metall ohne Entwickelung von Wasserstoffgas angegriffen wird und es bildet sich eine weiße krystallinische Masse. Man behandelt diese Masse mit Wasser, wovon das Zinkchlorür gelöst wird und es scheidet sich eine ölige Flüssigkeit ab, die dichter als Wasser ist. Man läßt sie noch einige Zeit mit recht blankem Zink stehen, darauf mit Chlorcalcium und Aetzkalk und destillirt sie endlich. Diese Substanz ist das Kakodyl, das Radical der so eben betrachteten Verbindungen. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende, noch leichter als Kakodyloxyd entzündliche Flüssigkeit; es erstarrt bei —6° und siedet bei 170°.

Einem schwachen Luftstrome ausgesetzt bildet es einen dicken Rauch, und verwandelt sich zuerst in Kakodyloxyd, dann in Kakodylsäure. Schwefel, Chlor, Brom verbinden sich direct mit ihm und bilden Kakodyl-Sulfuret, -Chlorür, -Bromür. Seine Dampfdichte ist 7,28. Das Aequivalent C^4H^6As entspricht 2 Vol. Dampf.

Die Kakodylverbindungen bieten doppeltes Interesse dar, einmal als organische Substanzen, worin Arsenik als Bestandtheil auftritt, dann weil hier einer der seltenen Fälle sich darbietet, wo aus einem bekannten zusammengesetzten Radicale direkt synthetisch alle Körper der Reihe dargestellt werden können.

Produkte der Einwirkung des Chlors auf die Körper der Alkohol-Reihe.

Wirkung des Chlors auf Aethylchlorür.

§ 1387. An einem schwach erleuchteten Orte äußert das Chlor keine Wirkung auf das Aethylchlorür; aber bei vollem Lichte und besser im direkten Sonnenlichte geht die Zersetzung unter Wärme-Entwickelung vor sich; Chlorwasserstoff entwickelt sich und es verdichtet sich eine ätherische Flüssigkeit. Wenn man eine beträchtliche Menge dieser Flüssigkeit darstellen will, so richtet man den Apparat ein, wie in Fig. 659.

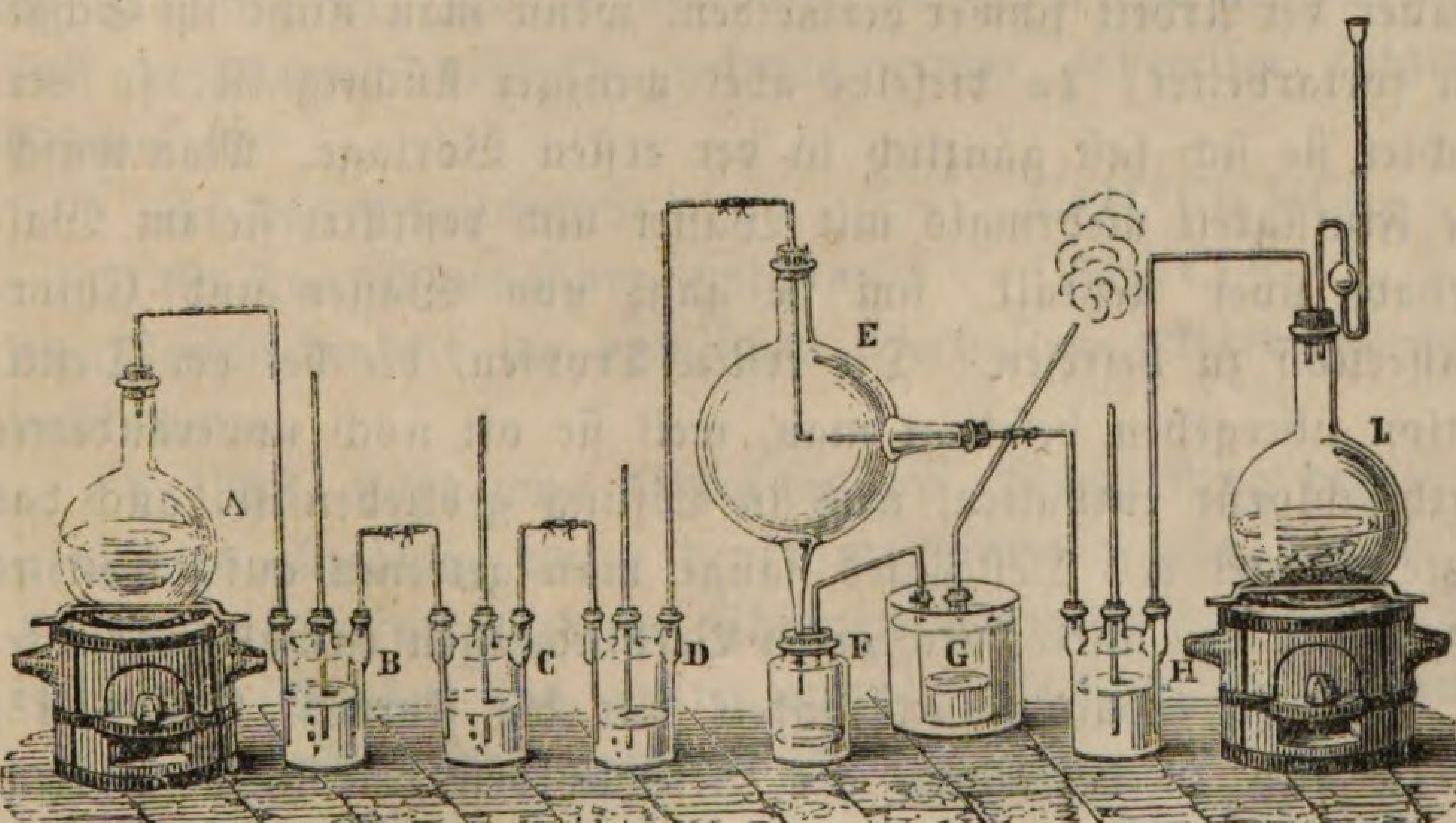


Fig. 659.

In den Kolben A kommt Alkohol, der mit Chlorwasserstoffgas gesättigt ist, oder nur ein Gemenge von gleichen Volumen Alkohol und stark rauchender käuflicher Chlorwasserstoffsäure. Das aus A entweichende Aethylchlorür geht zuerst durch das Wasser der Waschflasche B, dann durch die Schwefelsäure der zweiten Waschflasche C, endlich durch eine dritte Flasche D mit Wasser. In den Kolben I kommt Manganſuperoxyd und Chlorwasserstoffsäure zur Entwicklung des Chlors, was im Wasser der Flasche H gewaschen wird. Die Mündungen der Gasleitungsröhren stehen in dem dreifach tubulirten Kolben E gegen einander gerichtet. Die untere Tubulirung ist in der Flasche F befestigt, um das weniger flüchtige Produkt darin aufzusammeln, während der flüchtigste Theil in der gut abgekühlten Flasche G verdichtet wird. Der Kolben E, worin sich die beiden Gase vereinigen, muß dem Sonnenlichte, wenigstens im Anfange der Arbeit ausgesetzt werden; wenn die Zersetzung einmal im Gange ist, so geht sie auch im Schatten, selbst bei Anbruch der Nacht noch fort. Das Aethylchlorür muß hierbei im Verhältniß zum Chlor stets überflüssig vorhanden sein, weil ohne dieses das Chlor nachher eine zersetzende Wirkung auf das erste Produkt äußern und eine höhere Chlorverbindung hervorbringen würde. Indessen läßt sich die Bildung einer geringen Menge von dieser zweiten Verbindung bei der langen Dauer der Arbeit schwer vermeiden, wenn man nicht im Schatten fortarbeitet; da dieselbe aber weniger flüchtig ist, so verdichtet sie sich fast gänzlich in der ersten Vorlage. Man wäscht die Flüssigkeit mehrmals mit Wasser und destillirt sie im Wasserbade über Aetzkalk, um sie ganz von Wasser und Chlorwasserstoff zu befreien. Die ersten Tropfen, die bei der Destillation übergehen, beseitigt man, weil sie oft noch unverändertes Aethylchlorür enthalten, was in Lösung geblieben ist; auch das letzte Viertel des Destillates fängt man getrennt auf, weil es etwas von den stärker gechlorten Verbindungen enthalten könnte.

Die so erhaltene Flüssigkeit hat die Formel $C^4 H^4 Cl^2$; sie ist also zu betrachten als Aethylchlorür, welches 1 Aeq. Wasserstoff verloren und statt dessen 1 Aeq. Chlor aufgenom-

men hat; man nennt sie deßhalb einfach gechlortes Aethylchlorür oder Monochloraethylchlorür; sie besitzt dieselbe Elementarzusammensetzung, wie die holländische Flüssigkeit oder das Elaylchlorür, der sie sich auch im Geruch und Geschmack sehr nähert. Auch ihre Dampfdichte 3,42 ist dieselbe; der Siedepunkt ist aber sehr verschieden, denn das Monochloraethylchlorür siedet bei 64°, das Elaylchlorür siedet bei 82,5°. Viel größere Unterschiede zeigen beide Stoffe aber in ihrem chemischen Verhalten; eine alkoholische Kalilösung zersetzt das Elaylchlorür schon in der Kälte unmittelbar, unter Abscheidung von Chlorkalium entwickelt sich Monochlorelayl C^4H^3Cl. Das Monochloraethylchlorür bietet nichts Aehnliches dar: destillirt man dasselbe mit einer alkoholischen Kalilösung, so wird nur ein höchst geringer Theil zerlegt, ohne Bildung von Monochlorelayl. Kalium zerlegt das Elaylchlorür schon in der Kälte, wobei sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas Chlorkalium und Monochlorelayl bilden; im Monochloraethylchlorür erhält sich Kalium unverändert mit seinem metallischen Glanze. Das Elaylchlorür unterscheidet sich also von dem damit isomerischen Monochloraethylchlorür dadurch, daß sich in dem ersteren 1 Aeq. Wasserstoff und 1 Aeq. Chlor in einem ganz andern Verbindungszustande befinden als im letzteren. Bei den beiden so eben beschriebenen Zersetzungen verhalten sich diese beiden Elemente im Elaylchlorür, als ob sie darin in Form von Chlorwasserstoff existirten; deßhalb nehmen einige Chemiker folgende Formel an:

für das Elaylchlorür . . . . . $C^4H^3Cl . HCl$,
für das Monochloraethylchlorür . $C^4H^4Cl^2$;

die Verschiedenheit im chemischen Verhalten erklärt sich dann vollkommen.

§ 1388. Läßt man Chlorgas bei Mitwirkung des Sonnenlichtes allmählig unter den Vorsichtsmaßregeln, die bei der Darstellung der verschiedenen Chlorverbindungen aus dem Elaylchlorür beschrieben sind, weiter auf das Monochloraethylchlorür wirken, so erhält man folgende Verbindungen:

Bichloraethylchlorür	$C^4H^3Cl^3$, isomerisch mit
Chlorwasserstoff-Bichlorelayl	$C^4H^2Cl^2.HCl$;
Trichloraethylchlorür	$C^4H^2Cl^4$, isomerisch mit
Chlorwasserstoff-Trichlorelayl . .	$C^4HCl^3.HCl$;
Quadrichloraethylchlorür	C^4HCl^5, isomerisch mit
Chlorwasserstoff-Quadrichlorelayl .	$C^4Cl^4.HCl$;
Quinquechloraethylchlorür . . .	C^4Cl^6 identisch mit
Quadrichlorelaylbichlorür, oder mit	
Kohlensesquichlorür, ...	C^4Cl^6.

Das Endprodukt von der Wirkung des Chlors auf Aethylchlorür ist also dasselbe, wie das von Elaylchlorür, nämlich krystallisirter Chlorkohlenstoff, dessen Eigenschaften schon oben (§ 1388) beschrieben sind. Die drei Produkte, $C^4H^3Cl^3$, $C^4H^2Cl^4$, C^4HCl^5 aus der Einwirkung des Chlors auf das Aethylchlorür sind von den isomerischen Produkten aus dem Elaylchlorür in ihren physikalischen Eigenschaften ganz verschieden, denn

Das Bichloraethylchlorür .	$C^4H^3Cl^3$	siedet bei	75°;
Das Chlorwasserstoff-Bichlorelayl		„	115°;
Das Trichloraethylchlorür .	$C^4H^2Cl^4$	„	102°;
Das Chlorwasserstoff-Trichlorelayl		„	135°;
Das Quadrichloraethylchlorür	C^4HCl^5	„	146°;
Das Chlorwasserstoff-Quadrichlorelayl		„	153°.

Das Endprodukt, was beiden Reihen gemeinschaftlich ist, das Kohlensesquichlorür, C^4Cl^6, siedet bei 180°.

Der Unterschied der Siedepunkte bei den isomerischen Körpern aus beiden Reihen wird um so geringer, je mehr Chlor statt Wasserstoff in die Verbindung eintritt; er wird endlich gleich Null, sobald aller Wasserstoff durch Chlor ersetzt wird und gleichzeitig die Produkte identisch werden; so ist der Unterschied der Siedepunkte:

Zwischen dem Monochloraethylchlorür und dem Chlorwasserstoff-Monochlorelayl . . . . 38,5°

Zwischen dem Bichloraethylchlorür und dem Chlorwasserstoff-Bichlorelayl . . . . 40,0°

Zwischen dem Trichloraethylchlorür und dem Chlorwasserstoff-Trichlorelayl . . . . 33,0°

Zwischen dem Quadrichloraethylchlorür und dem Chlorwasserstoff-Quadrichlorelayl . . . . 7,0°

Zwischen den chlorreicheren identischen Produkten ist er nothwendig . . . . 0,0°

§ 1389. Auch das Bichloraethylchlorür und das Trichloraethylchlorür unterscheiden sich sehr bestimmt durch ihr chemisches Verhalten von den isomerischen Verbindungen, dem Chlorwasserstoff-Bichlorelayl und dem Chlorwasserstoff-Trichlorelayl. Die beiden Letzteren liefern nämlich mit alkoholischer Kalilösung das erste Bichlorelayl, C^4H^2Cl und das zweite Trichlorelayl C^4HCl^3; die beiden ersten Verbindungen der Aethylreihe liefern aber nichts ähnliches; sie widerstehen der Wirkung des Kali und mit der Zeit wird das Chlor nur durch Sauerstoff ersetzt. Auch diese Verschiedenheiten im chemischen Verhalten erklären sich vollkommen, wenn man jenen aus der Elaylreihe stammenden Körpern die Formeln $C^4H^2Cl.HCl$ und $C^4HCl^3.HCl$ giebt.

Das Quadrichloraethylchlorür und das ihm isomere Chlorwasserstoff-Quadrichlorelayl bieten ebenfalls wesentliche Verschiedenheiten in ihrem chemischen Verhalten dar; das letztere wird durch alkoholische Kalilösung leicht zerlegt und giebt Quadrichlorelayl oder Chlorkohlenstoff; jenes erstere wird zwar von alkoholischer Kalilösung viel leichter angegriffen, als die vorigen Produkte, aber die Zersetzung ist bei weitem nicht so einfach, als bei dem damit isomerischen Produkte aus der Elaylreihe.

§ 1390. Das Aethylchlorür läßt sich als das Produkt von einem noch unbekannten Kohlenwasserstoffe C^4H^6 betrachten, von dem wir früher (§ 1339) bei der Elaylreihe ausgingen; man hätte dann folgende Reihe:

Kohlenwasserstoff, noch unbekannt	C^4H^6	Dichtigkeit	—	siedet bei	—
Aethylchlorür	C^4H^5Cl	„	0,840	„	12,5°
Monochloraethylchlorür . .	$C^4H^4Cl^2$	„	1,174	„	64,0
Bichloraethylchlorür	$C^4H^3Cl^3$	„	1,372	„	75,0
Trichloraethylchlorür . . .	$C^4H^2Cl^4$	„	1,530	„	102,0
Quadrichloraethylchlorür . .	C^4HCl^5	„	1,644	„	146,0
Quinquechloraethylchlorür . .	C^4Cl^6	„	—	„	180,0.

Produkte von der Wirkung des Chlors auf den Aether, C^4H^5O.

§ 1391. Aether wird von Chlorgas sehr heftig angegriffen; die Temperatur steigt bedeutend, die Masse schwärzt sich und kann sich entzünden, falls das Chlor in großer Menge zutritt und wenn der Apparat dabei der Sonne ausgesetzt ist.

Wenn man in einem schwach erleuchteten Zimmer arbeitet, und die Wirkung des Chlors auf den Aether gegen das Ende selbst durch sehr gelinde Wärme unterstützt, bis es nicht mehr einwirkt, so erhält man eine farblose, ölartige, nach Fenchel riechende Flüssigkeit, von der Formel $C^4H^3Cl^2O$, also Bichloraethyloxyd oder Bichloraether. Seine Dichtigkeit ist 2,5; es zersetzt sich bei 140° ohne zu sieden. Beim Erhitzen mit einer alkoholischen Kalilösung, entsteht Chlorkalium und essigsaures Kali, nach folgender Gleichung:

$$C^4H^3Cl^2O + 3KO = 2KCl + KO.\ C^4H^3O^3;$$

die 2 Aeq. Chlor sind also durch 2 Aeq, Sauerstoff ersetzt.

Wenn man den Bichloräther in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas erwärmt, so entweicht Chlorwasserstoffgas und erhitzt man hinlänglich, so geht eine ölartige Flüssigkeit über, die beim Erkalten größtentheils erstarrt. Die feste Masse wird zwischen Fließpapier ausgepreßt und in siedendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle von zweierlei Art aus, durch wiederholtes Umkrystallisiren erhält man endlich nur prismatische Krystalle von einer Art. Die Zusammensetzung der Substanz entspricht dann der Formel $C^4H^3S^2O$; also sind 2 Aeq. Chlor des Bichloräthers ersetzt durch 2 Aeq. Schwefel; so haben wir also hier einen ätherartigen Körper, worin 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. Schwefel ersetzt sind; dies geschwefelte Substitutionsprodukt kann nach Analogie der Namen für die gechlorten Substitutionsprodukte: Bisulfaethyloxyd oder Bisulfoaether genannt werden. Diese Verbindung ist in Wasser unlöslich; sie zersetzt sich gegen 120° ohne zu destilliren; von einer alkoholischen Kalilösung wird sie zersetzt, wobei sich Schwefelkalium und essigsaures Kali bildet:

$$C^4H^3S^2O + 3KO = 2KS + KO.C^4H^3O^3.$$

Die alkoholischen Flüssigkeiten, von der Reinigung des Bisulfaethyloxydes herrührend, liefern nach dem Verdunsten gelbe Nadeln von der Formel C^4H^3ClSO; dies ist also Sulfochloraethyloxyd, oder Bichloräther, worin, statt 1 Aeq. Chlor, 1 Aeq. Schwefel eingetreten ist.

§ 1392. Wenn man die Wirkung des Chlors auf den Aether zur richtigen Zeit unterbricht, so enthält die Flüssigkeit viel Monochloraethyloxyd C^4H^4ClO. Dieser Körper entsteht vorzugsweise, wenn man in einen Kolben, der dem zerstreuten Lichte ausgesetzt ist, Chlor zu überschüssigem Aetherdampf leitet und die erhaltene Flüssigkeit einer fractionirten Destillation unterwirft: die zuerst übergehenden Portionen enthalten viel Aether und Aethylchlorür; das Monochloraethyloxyd destillirt gegen 180°. Diesen Körper erhält man oft in beträchtlicher Menge bei der Bereitung des Elaylchlorürs, $C^4H^3Cl.HCl$, wenn das Elaylgas, mit Aetherdampf gemengt, in den Verbindungskolben gelangt.

Die Reindarstellung der gechlorten Aether-Verbindungen bietet oft sehr große Schwierigkeiten dar, sie würde unmöglich sein, wenn man im Sonnenlichte arbeitete. Es bildet sich nothwendig dabei eine große Menge Aethylchlorür, durch die Wirkung der aus dem Wasserstoff des Aethers und dem Chlor entstandenen Chlorwasserstoffsäure auf den Aether. Arbeitet man an einem schwach erleuchteten Orte, so entweicht dies Aethylchlorür fast ganz unangegriffen durch das Chlor: anders wird es aber im Sonnenlichte, weil das Aethylchlorür dann weniger flüchtige Körper giebt, die in den gechlorten Aethern gelöst bleiben.

§ 1393. Die Wirkung des Chlors auf den Aether ist nicht mit der Bildung des Bichloraethyloxydes $C^4H^3Cl^2O$ abgeschlossen; sie geht weiter sobald man in der Sonne arbeitet; es entstehen dann Flüssigkeiten, die stets reicher an Chlor und stets ärmer an Wasserstoff werden. Läßt man die Wirkung des Chlors bis zu Ende gehn, indem man die sehr chlorreiche Flüssigkeit in großen mit trocknem Chlor gefüllten Kolben den vollen

kräftigen Sonnenstrahlen aussetzt, so erhält man weiße merkwürdig schöne und große Krystalle. Dies ist das Quinquechloraethyloxyd, C^4Cl^5O, worin aller Wasserstoff des Aethers C^4H^5O durch Chlor ersetzt ist. Diese Verbindung schmilzt bei 69°; selbst auf 300° erhitzt, kommt sie nicht zum Sieden, sondern sie zersetzt sich in Kohlensesquichlorid C^4Cl^6 und in eine flüssige Verbindung $C^4Cl^4O^2$; dies ist Quadrichloraldehyd. Folgende Gleichung drückt die Zersetzung aus:

$$2C^4Cl^5O = C^4Cl^6 + C^4Cl^4O^2.$$

Wenn man den Quinquechloräther, C^4Cl^5O, mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelkalium behandelt, so bildet sich Chlorkalium und eine neue Verbindung von der Formel C^4Cl^3O; dieser Körper gehört offenbar der Elaylreihe C^4H an; 3 Aeq. Chlor haben 3 Aeq. Wasserstoff ersetzt und 1 Aeq. Sauerstoff das letzte Aequivalent Wasserstoff. Wenn der Körper C^4Cl^3O mit Chlor im Sonnenlichte behandelt wird, so geht er wieder über in Quinquechloräther C^4Cl^5O. Die beiden Körper C^4Cl^3O und C^4Cl^5O stehen also zu einander in ganz ähnlicher Beziehung wie die beiden Chlorkohlenstoffe C^4Cl^4 und C^4Cl^6, von denen der erste der Aethylchlorür- und der zweite der Elayl-Reihe angehört.

Um den Quinquechloräther rein zu erhalten, muß man der Wirkung des überschüssigen Chlors im Sonnenlichte nur solchen Aether aussetzen, der im Schatten schon völlig mit Chlor gesättigt und von Aether und Chloraethyl gereinigt ist; weil sich sonst unvermeidlich viel Kohlensesquichlorid C^4Cl^6 mit dem gechlorten Aether mischen würde.

Der Aether zu diesem Zwecke muß auch wasserfrei sein, ebenso das Chlorgas; denn bei Anwesenheit von Wasser wird dieses vom Chlor zersetzt, der Sauerstoff oxydirt im Abscheidungsmomente den Aether (§ 1366); es bildet sich Aldehyd $C^4H^4O^2$, und folglich mengen sich die Produkte von der Wirkung des Chlors auf Aldehyd mit denen von der Wirkung des Chlors auf Aether.

Wirkung des Chlors auf Schwefelaethyl, C^4H^5S.

§ 1394. Schwefelaethyl wird von Chlorgas unter Entwickelung von Chlorwasserstoffgas heftig angegriffen; es entzündet sich sogar, wenn man es in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche gießt. Man beginnt die Behandlung des Schwefelaethyls mit Chlorgas an einem schwach erleuchteten Orte, wo man das Chlorgas langsam zuströmen läßt, um eine zu große Erhitzung zu vermeiden; wenn die Wirkung nachläßt, so stellt man den Apparat in die Sonne und läßt Chlor dadurch strömen, bis sich kein Chlorwasserstoffgas mehr entwickelt. Man bringt die Substanz dann unter die Luftpumpe neben eine Schaale mit concentrirter Kalilauge, wodurch Chlor und Chlorwasserstoff, die noch absorbirt sind, gebunden werden; so erhält man eine gelbe Flüssigkeit von äußerst unangenehmem und sehr haftendem Geruche. Ihre Dichtigkeit ist 1,673; sie zersetzt sich bei etwa 160°. Die Formel dieses Körpers ist C^4HCl^4S, es ist also Quadrichloraethylsulfuret. Wahrscheinlich existiren auch intermediäre Produkte, die aber bisher noch nicht dargestellt sind.

Wirkung des Chlors auf Alkohol, $C^4H^6O^2$.

§ 1395. Chlor wirkt sehr heftig auf Alkohol ein und giebt, je nach dem Wassergehalte des Alkohols sehr verschiedenartige Produkte. Wir wollen zuerst den Fall betrachten, wo völlig trocknes Chlorgas mit wasserfreiem Alkohol in Berührung kommt; wenn nur die Temperatur niedrig genug gehalten wird, so absorbirt der Alkohol eine sehr große Menge von Chlorgas, ohne daß sich Chlorwasserstoffgas entwickelt. Wenn man dann nach einiger Zeit Wasser zusetzt, so scheidet sich eine ölige Flüssigkeit am Boden ab, die aus verschiedenen chlorhaltigen Stoffen besteht, die aber noch nicht näher untersucht sind. Wenn man die Behandlung mit Chlorgas weiter fortsetzt, so scheidet sich bald eine ölige Flüssigkeit ab, die allmählig zunimmt und endlich die ganze Masse bildet.

Diese Flüssigkeit ist auch noch von sehr zusammengesetzter Natur; durch gelindes Erwärmen treibt man erst die flüchtigsten Produkte aus, also Aethylchlorür und dessen erste Chlor-Substitutionsbildungen, die sonst bei fortgesetzter Wirkung des Chlors zur Entstehung von Kohlensesquichlorid im Gemenge Anlaß geben könnten. Nachdem man nun die Wirkung des Chlors noch durch Erwärmen unterstützt hat, setzt man das Ganze den direkten Sonnenstrahlen aus. Die erhaltene Flüssigkeit muß mit ihrem 3—4fachen Gewichte Schwefelsäure erhitzt werden; man schüttelt die Flasche wiederholt tüchtig um, und destillirt über Schwefelsäure. Das Destillat wird von neuem aus einer tubulirten Retorte destillirt, das zuerst Uebergehende wird wegen starken Gehaltes an Chlorwasserstoff zurückgesetzt. Man sammelt dann die bei 94° übergehende Flüssigkeit auf; sie ist farblos, von erstickendem Geruche, der zu Thränen reizt; ihre Dichtigkeit ist 1,502. Nach ihrer Zusammensetzung $C^4HCl^3O^2$ ist sie als Trichloraldehyd anzusehen. Ihr Aequivalent entspricht 4 Vol. Dampf. Gewöhnlich heißt dieser Körper:

Chloral.

Man erklärt sich die Bildung des Chlorals bei der Wirkung des Chlors auf den Alkohol folgender Maßen: der Alkohol ist hierbei, wie bei den meisten andern Zersetzungen, als ein Hydrat des Alkohols $C^4H^5O.HO$ zu betrachten. Das Chlor wirkt auf den Alkohol ebenso, wie auf ein Gemenge von 1 Aeq. Aether mit 1 Aeq. Wasser: es übt zuerst eine oxydirende Wirkung, indem es das Wasser zerlegt, das Produkt dieser Wirkung ist der Aldehyd $C^4H^4O^2$; man erhält wirklich im Anfange der Arbeit ziemlich viel Aldehyd, den man durch Destillation abscheiden kann. Bei fortgesetzter Behandlung mit Chlor, wenn das Wasser zersetzt ist, beginnt statt der oxydirenden Wirkung die Substitution des Chlors an die Stelle des Wasserstoffs. Wenn endlich, selbst bei Mitwirkung des kräftigsten Sonnenlichtes keine Wirkung mehr erfolgt, so hat man das Chloral $C^4HCl^3O^2$. Die Zersetzung ist durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C^4H^5O.HO + 8Cl = C^4HCl^3O^2 + 5HCl.$$

Das Chloral ist also als Trichloraldehyd zu betrachten. Es ist bisher nicht gelungen auch das letzte Aeq. Wasserstoff durch Chlor zu ersetzen und so den Quadrichloraldehyd $C^4Cl^4O^2$ zu erhalten, indessen ist diese Verbindung indirekt bereits dargestellt; sie findet sich nämlich unter den Zersetzungsprodukten des Quinquechloraethyls C^4Cl^5O beim Erhitzen (§ 1393).

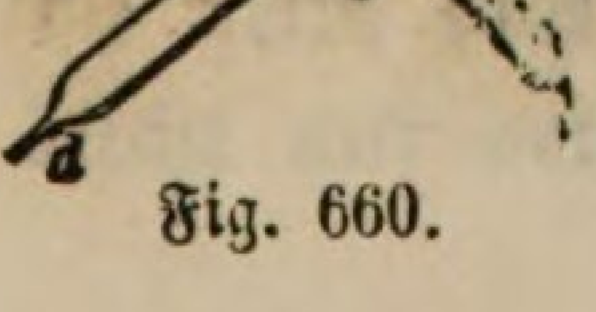
Das Chloral löst sich in Wasser reichlich und ohne Zersetzung auf; wird diese Lösung unter der Luftpumpe über Schwefelsäure verdampft, so erhält man ein krystallisirtes Hydrat des Chlorals, $C^4HCl^3O^2.HO$; dies Hydrat bietet wieder die Moleculargruppe des Alkohols dar. Das Chloral hat eine so große Verwandtschaft zum Wasser, daß es dasselbe aus der Luft anzieht und sich in Krystalle von Chloralhydrat verwandelt. Diese Krystalle lassen sich unzersetzt sublimiren; bei der Destillation mit concentrirter Schwefelsäure geben sie aber ihr Wasser ab und wasserfreies Chloral geht über.

Das Chloral zersetzt sich mit wässriger Kalilösung; dabei entstehen zwei Produkte aus der Reihe des Kohlenwasserstoffs C^2H^4, nämlich: Ameisensäure C^2HO^3 und Chloroform C^2HCl^3; die Zersetzung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C^4HCl^3O^2.HO + KO = KO.C^2HO^3 + C^2HCl^3.$$

Die Moleculargruppe des Alkohols zerfällt hier also in 2 Gruppen, die die Gruppirung des Sumpfgases C^2H^4 zeigen.

Wird wasserfreies Chloral in einer vor der Lampe zugeblasenen Glasröhre einige Zeit aufbewahrt, so trübt es sich sehr bald; auf den Wänden setzt sich eine weiße Substanz stets mehr und mehr ab, bis sich endlich die ganze Flüssigkeit darin verwandelt hat. Diese isomerische Modification des Chlorals bietet durchaus keine von den charakteristischen Eigenschaften des Chlorals dar; so ist sie geruchlos, von porzellanartigem Ansehn, im Wasser nicht mehr löslich, weßhalb man sie **unlösliches Chloral** genannt hat. Beim Erwärmen destillirt aber dies


Fig. 660.

unlösliche Chloral wieder als gewöhnliches Chloral über. Wenn das Chloral in ein Rohr gefüllt ist, wie es Fig. 660 darstellt, so kann man

den Theil a, wo das Chloral erstarrt ist, erhitzen und im Theil b flüssiges Chloral verdichten. Dieses erstarrt bald wieder, es kann aber von Neuem nach a überdestillirt werden.

Das flüssige Chloral $C^4HCl^3O^2$ entspricht aber nicht vollständig dem Aldehyd $C^4H^4O^2$, insofern nämlich 1 Aeq. Aldehyd 2 Vol. Dampf, 1 Aeq. Chloral aber 4 Vol. Dampf entspricht. Man muß also annehmen, daß jedes einzelne Molecül Aldehyd bei der Umwandlung in Chloral entweder zwei Molecüle geliefert hat, oder daß das Molecül Aldehyd mit der Substitution des Wasserstoffs durch Chlor einen doppelt so großen Raum als bisher eingenommen hat. Ist die erste Annahme richtig, so kann möglicher Weise das unlösliche Chloral wirklich die Molecular-Gruppirung des Aldehyd besitzen; es ist aber auch möglich, daß das unlösliche Chloral einer der oben (§ 1367) beschriebenen isomerischen Modificationen des Aldehyds entspricht, entweder den Elaldehyd oder dem Metaldehyd.

Wenn man aber wasserhaltigen Alkohol oder nicht vollständig getrocknetes Chlorgas anwendet, so würde die Zersetzung viel verwickelter werden. Gesetzt der Alkohol enthielte 1 Aeq. Wasser, so würde die Oxydation in der ersten Periode, vermöge des Sauerstoffs aus dem zersetzten Wasser nicht bei der Bildung von Aldehyd $C^4H^4O^2$ stehen bleiben, sondern dies Aldehyd würde sich in Essigsäure $C^4H^3O^3$ verwandeln:

$$C^4H^5O.HO + HO + 4Cl = C^4H^3O^3 + 4HCl.$$

Dann würden sich also später, während der Periode, wo Wasserstoff durch Chlor substituirt wird, die Produkte der Wirkung des Chlors auf Essigsäure bilden.

Aber die Essigsäure würde auch mit noch unzersetztem Alkohol, vorzüglich bei Mitwirkung von Chlorwasserstoffsäure, essigsaures Aethyloxyd bilden, wodurch wiederum bei weiterer Einwirkung des Chlors auf Letzteres auch dessen Substitutionsprodukte entstehen würden, und unmöglich würde man oft alle Zersetzungen entwirren können, wenn man nicht dabei von der Theorie geleitet würde.

Wäre endlich der Alkohol sehr wasserhaltig, so würde die

Oxydationsperiode sehr lange dauern, bis endlich aller Alkohol in Wasser und Kohlensäure zersetzt wäre.

Produkte von der Wirkung des Chlors auf Aldehyd, $C^4H^4O^2$.

§ 1396. Nach dem so eben über die Wirkung des Chlors auf Alkohol Gesagten bleibt uns wenig zu bemerken übrig in Betreff der Wirkung des Chlors auf das Aldehyd. Wenn man Aldehyd mit Chlor behandelt, so bildet sich viel Chloral, $C^4HCl^3O^2$; es ist aber gemengt mit minder flüchtigen Produkten, die noch nicht untersucht sind. Sehr wahrscheinlich sind diese Produkte gechlortes Aldehyd, $C^4H^3ClO^2$ und $C^4H^2Cl^2O^2$, die bei längerer Behandlung mit Chlor in Chloral verwandelt sein würden.

Produkte von der Wirkung des Chlors auf Essigsäure, $C^4H^3O^3.HO$.

§ 1397. Die monohydratische Essigsäure wird vom Chlor sehr heftig angegriffen, und unter dem Einflusse der Sonnenstrahlen wird aller Wasserstoff (mit Ausnahme des basischen Aequivalentes) durch Chlor ersetzt; so entsteht die krystallisirbare Trichloressigsäure $C^4Cl^3O^3.HO$, eine kräftige Säure von derselben Sättigungscapacität, wie die Essigsäure. Wahrscheinlich existiren außer dieser auch die intermediären Verbindungen; sie sind aber bisher nicht aufgesucht; die Trichloressigsäure führt deßhalb bisher gewöhnlich den einfacheren Namen: Chloressigsäure. Um sie zu bereiten füllt man Flaschen von 5—6 Liter Inhalt mit ganz trocknem Chlorgas, gießt in jede 4—5 Gr. monohydratische Essigsäure und stellt die Flaschen, gut mit eingeriebenen Glasstöpseln verschlossen in die Sonne; bald bedecken sich die Wände mit Krystallen, die aus Chloressigsäure und Oxalsäure gemengt sind; das Gas in der Flasche ist ein Gemenge von Kohlensäure und von Chlorkohlensäure, die beide von einer weiter gehenden Zersetzung herrühren, vielleicht nur veranlaßt durch Anwesenheit von etwas Wasser im

Chlorgase oder auf den Glaswänden. Man löst die Krystalle in Wasser und läßt die Lösung im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdunsten; zuerst krystallisirt Oxalsäure; die davon abgegossene Lösung wird eingetrocknet und mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt. Alle etwa noch beigemengte Oxalsäure wird dabei in Kohlenoxyd und Kohlensäure zerlegt, die Chloressigsäure destillirt aber unzersetzt; das zuerst Uebergehende fängt man getrennt auf, weil es Essigsäure enthalten kann.

Die Chloressigsäure krystallisirt in farblosen rhombischen Blättern oder in Nadeln, die an der Luft zerfließen; sie schmilzt bei 45° und siedet bei 200°. Mit Basen bildet sie zahlreiche lösliche und krystallisirbare Salze z. B.

Chloressigsaures	Kali : . . .	$KO.\ C^4Cl^3O^3 + 2HO$
"	Ammoniumoxyd	$NH^4O.\ C^4Cl^3O^3 + 4HO$
"	Silberoxyd . .	$AgO.\ C^4Cl^3O^3$.

Beim Erhitzen mit überschüssigem Kali geben die chloressigsauren Salze Chloroform und kohlensaures Kali, bei längerer Einwirkung wird das Chloroform in Ameisensäure verwandelt, und zwar nach folgender Gleichung:

$$KO.\ C^4Cl^3O^3 + KO.\ HO = C^2HCl^3 + 2(KO.\ CO^2),$$

$$KO.\ C^4Cl^3O^3 + 5KO = KO.\ C^2HO^3 + 2KO.\ CO^2 + 3KCl.$$

Wenn man Chloressigsäure mit einem Amalgam aus 1 Th. Kalium und 150 Th. Quecksilber behandelt, so wird sie wieder in gewöhnliche Essigsäure verwandelt, indem statt der 3 Aeq. Chlor 3 Aeq. Wasserstoff substituirt werden.

$$C^4Cl^3O^3.\ HO + 7K + 2HO = KO.\ C^4H^3O^3 + 3KCl + 3KO.$$

§ 1398. Chloressigsaures Aethyloxyd, $C^4H^5O.\ C^4Cl^3O^3$, (Chloressigäther) entsteht, wenn man Chloressigsäure oder ein Salz derselben mit Alkohol und Schwefelsäure destillirt. Bei Vermischen des Destillates mit Wasser scheidet sich der Chloressigäther als eine ölige Flüssigkeit ab. Wird diese Verbindung in Flaschen, die mit trocknem Chlorgas gefüllt sind, dem Sonnenlichte ausgesetzt, so bildet sich ein ölartiges Produkt, das chloressigsaure Quinquechloraethyloxyd, $C^4Cl^5O.\ C^4Cl^3O^3$, welches bei 245° siedet.

Wirkung des Chlors auf Aethyloxyd-Verbindungen.

§ 1399. Die Verbindungen des Aethyloxydes mit Säuren werden vom Chlor ebenfalls angegriffen; die Substitution des Chlors anstatt des Wasserstoffs beschränkt sich bald auf das Aethyloxyd, bald auf die Säure, oder sie trifft sowohl das Aethyloxyd als auch die Säure.

Die erste Wirkung des Chlors auf das essigsaure Aethyloxyd, $C^4H^5O.C^4H^3O^3$, besteht darin, daß im Aethyloxyde C^4H^5O 2 Aeq. Wasserstoff ausgeschieden und durch 2 Aeq. Chlor ersetzt werden; so entsteht ein essigsaures Bichloraethyloxyd, $C^4H^3Cl^2O.C^4H^3O^3$. Mit einer alkoholischen Kalilösung zersetzt sich dieser Körper, wobei essigsaures Kali und Chlorkalium entstehen:

$$C^4H^3Cl^2O.C^4H^3O^3 + 4KO = 2(KO.C^4H^3O^3) + 2KCl;$$

unterstützt man aber die weitere Wirkung des Chlors durch direktes Sonnenlicht, so erhält man chloressigsaures Quinquechloraethyloxyd, $C^4Cl^5O.C^4Cl^3O^3$.

Behandelt man oxalsaures Aethyloxyd, $C^4H^5O.C^2O^3$, im direkten Sonnenlichte so lange mit Chlorgas, bis sich keine Chlorwasserstoffsäure mehr entwickelt, so verwandelt sich der Aether in eine krystallinische Masse, die man nur wiederholt zwischen Fließpapier auszupressen braucht, um sie rein zu erhalten. Dies ist oxalsaures Quinquechloraethyloxyd, $C^4Cl^5O.C^2O^3$, es schmilzt bei 144° und zersetzt sich bei höherer Temperatur.

Das kohlensaure Aethyloxyd, $C^4H^5O.CO^2$, giebt mit Chlor im zerstreuten Lichte behandelt kohlensaures Bichloraethyloxyd, $C^4H^3Cl^2O.CO^2$; bei weiterer Wirkung des Chlors im direkten Sonnenlichte erhält man kohlensaures Quinquechloraethyloxyd, $C^4Cl^5O.CO^2$.

§ 1400. Wenn wir die zahlreichen Körper, die aus dem Alkohol entstehen, mit einander vergleichen, so sehen wir, daß die meisten aus einem Molekül Aether, C^4H^5O oder auch Alkohol, $C^4H^5O.HO$, auf die Weise entstehen, daß in denselben

Wasserstoff oder Sauerstoff durch aequivalente Mengen von anderen Elementen, wie z. B. von Sauerstoff, Schwefel, Chlor u. a. ersetzt wird. Wird Wasserstoff durch eine aequivalente Menge von Chlor ersetzt, so entspricht das Aequivalent des abgeleiteten Körpers meistens eben so vielen Volumen Dampf, als ein Aequivalent des Stammkörpers; so verhalten sich z. B. als abgeleitete Körper die gechlorten Substitutionsprodukte des Aethylchlorürs zu ihrem Stammkörper, dem Aethylchlorür. Dasselbe Verhältniß finden wir da, wo Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, wie beim Aethyloxyd, C^4H^5O und dem Aethylsulfuret, C^4H^5S. In diesen verschiedenen Fällen hat also der abgeleitete Körper als Dampf dasselbe Volum wie der Stammkörper. Wird aber Sauerstoff, dessen Aequivalent einem Volumen entspricht, ersetzt durch Chlor, dessen Aequivalent 2 Vol. Chlorgas entspricht, so ist das Aequivalent des Abgeleiteten nach dem Volumen häufig verschieden von dem Volum-Aequivalente des Stammkörpers; so enthält das Aequivalent Aethyloxyd C^4H^5O 2 Vol., während 1 Aeq. Aethylchlorür C^4H^5Cl 4 Vol. enthält. Es begegnen uns aber zahlreiche Ausnahmen von diesen Regeln. So enthält 1 Aeq. Aldehyd $C^4H^4O^2$ 2 Vol. Dampf, wie der Aether C^4H^5O, obgleich in ihm 1 Aeq. Wasserstoff (2 Vol.) durch 1 Aeq. Sauerstoff (1 Vol.) ersetzt ist; wenn im Aldehyd 3 Aeq. Wasserstoff (6 Vol.) durch 3 Aeq. Chlor (6 Vol.) ersetzt werden, so erhält man Trichloraldehyd oder Chloral, dessen Aequivalent $C^4HCl^3O^2$ 4 Vol. Dampf enthält, während 1 Aeq. Aldehyd $C^4H^4O^2$ nur 2 Vol. Dampf enthält.

Wird Wasserstoff von Chlor ersetzt, so bleibt meistens der chemische Hauptcharakter der Verbindung, nämlich sein saures, basisches oder neutrales Verhalten unverändert; die Chloressigsäure bietet hierzu ein höchst ausgezeichnetes Beispiel dar, als eine eben so kräftige Säure und von derselben Sättigungscapacität, wie der Stammkörper, die Essigsäure. Die gechlorten Aethyloxyd-Verbindungen bieten dazu viele Beispiele dar. Wird aber Wasserstoff durch Sauerstoff ersetzt, so ändern sich die basischen, sauren oder neutralen Eigenschaften des Abgeleiteten

sehr bedeutend. So finden wir beim Aethyloxyde C^4H^5O ein entschieden basisches Verhalten, es verliert dies aber, sobald 1 Aeq. H durch 1 Aeq. O ersetzt und somit Aldehyd $C^4H^4O^2$ gebildet wird; es wird aber zu einer kräftigen Säure, Essigsäure, $C^4H^3O^3$, sobald 2 Aeq. H durch 2 Aeq. O ersetzt worden sind.

Um die Beziehungen, welche zwischen der Zusammensetzung der Körper aus der Alkohol-Reihe bestehen, leichter überblicken zu können, haben wir sie in der folgenden Uebersicht zusammengestellt:

Uebersicht der aus dem Aether C^4H^5O oder aus dem Alkohol $C^4H^5O.HO$ durch Substitution gebildeten Verbindungen.

Kohlenwasserstoff, unbekannt . . C^4H^6
als Ausganspunkt der ganzen Reihe zu betrachten.

Aethyl-Verbindungen.

Aethyloxyd . . .	C^4H^5O	2	Vol. Dampf.
Aethylsulfuret . .	C^4H^5S	2	„
Aethylseleniuret .	C^4H^5Se	2	„
Aethyltelluret . .	C^4H^5Te	2	„
Aethylchlorür . .	C^4H^5Cl	4	„
Aethylbromür . .	C^4H^5Br	4	„
Aethyljodür . .	C^4H^5J	4	„
Aethylcyanür . .	C^4H^5Cy	4	„
Aethylsulfocyanür .	$C^4H^5CyS_2$	4	„

Aethyl-Verbindungen, analog dem Alkohol.

Alkohol (Aethyloxydhydrat) . .	$C^4H^5O.HO$	4	Vol.
Mercaptan (Aethylsulfhydrat) .	$C^4H^5S.HS$	4	„
Schwefelaethyl-Schwefelkalium .	$C^4H^5S.KS$		
Schwefelaethyl-Schwefelblei . .	$C^4H^5S.PbS$		
Schwefelaethyl-Schwefelquecksilber	$C^4H^5S.HgS$		

Aethyloxyd-Verbindungen.

Neutrale Aetherarten.

Allgemeine Formel ($\overline{A}$ die Säure bezeichnend) $C^4H^5O.\overline{A}$ 2 od. 4 Vol.
Borsaures Aethyloxyd . . . . $C^4H^5O.2BO^3$
1stes kieselsaures Aethyloxyd . . . . $3C^4H^5O.SiO^3$
2tes kieselsaures Aethyloxyd . . . . $3C^4H^5O.2SiO^3$

Aethersäuren.

Allgemeine Formel der von einbasischen Säuren $\overline{A}$ gebildeten Aethersäuren . $(C^4H^5O+HO).2\overline{A}$
Formel der von einer dreibasischen Säure, $3HO.PO^5$, gebildeten Aethersäure . $(C^4H^5O+2HO).PO^5$.

Substitutionsprodukte des Aethers, C^4H^5O.

1) Durch Wirkung des Sauerstoffs.

Aether	C^4H^5O	2 Vol.
Acetal	$(2C^4H^5O.C^4H^4O^2)$	
Aldehyd	$C^4H^4O^2$	2 „
Wasserfreie Essigsäure . .	$C^4H^3O^3$	unbekannt
verbindet sich mit dem gebildeten Wasser zu Essigsäurehydrat .	$C^4H^3O^3.HO$	4 Vol.
entsprechend dem Alkohol . .	$C^4H^5O.HO$	4 „

2) durch Wirkung des Chlors.

Aethyloxyd . . . . C^4H^5O
Monochloraethyloxyd . . . C^4H^4ClO
Bichloraethyloxyd . . . . . $C^4H^3Cl^2O$
Quinquechloraethyloxyd . . C^4Cl^5O.

3) durch successive Wirkung von Chlor u. Schwefel.

Monosulfochloraethyloxyd . . C^4H^3ClSO
Bisulfaethyloxyd . . . . . . $C^4H^3S^2O$.

Substitutionsprodukte des Aethylsulfuretes, C^4H^5S.

Durch Wirkung des Chlors.

Aethylsulfuret . . . . C^4H^5S

. . . .

Quadrichloraethylsulfuret . . . C^4HCl^4S

Substitutionsprodukte des Aethylchlorürs, C^4H^5Cl.

Durch Wirkung des Chlors.

Aethylchlorür	C^4H^5Cl	4	Vol.
Monochloraethylchlorür	$C^4H^4Cl^2$	4	"
Bichloraethylchlorür	$C^4H^3Cl^3$	4	"
Trichloraethylchlorür	$C^4H^2Cl^4$	4	"
Quadrichloraethylchlorür . . .	C^4HCl^5	4	"
Quinquechloraethylchlorür . . .	C^4Cl^6	4	"

Substitutionsprodukte des Aldehyds, $C^4H^4O^2$.

1) Durch Wirkung des Sauerstoffs.

Aldehyd . . . . . . $C^4H^4O^2$

Essigsäure . . . . . $C^4H^3O^3$

verbindet sich mit dem gebildeten Wasser.

2) Durch Wirkung des Chlors.

Aldehyd . . . . $C^4H^4O^2$ 2 Vol.

. . . .

Trichloraldehyd oder Chloral . $C^4HCl^3O^2$ 4 "

Quadrichloraldehyd . . . . . $C^4Cl^4O^2$

Substitutionsprodukte des Alkohols, $C^4H^5O.HO$.

1) Durch Wirkung des Sauerstoffs.

Alkohol . . . . $C^4H^5O.HO$ 4 Vol.

Aldehyd . . . . $C^4H^4O^2$ 2 "

tritt unter Abscheidung von 2 Aeq. Wasser in die Aetherreihe.

Essigsäurehydrat . . . $C^4H^3O^3.HO$ 4 "

2) Durch Wirkung des Chlors.

Alkohol	$C^4H^5O.HO$	4 Vol.
Aldehyd (1ste Periode, Oxydation) .	$C^4H^4O^2$	2 „
Chloral (2te Periode, Chloration) .	$C^4HCl^3O^2$	2 „

Aether gemengt mit Wasser, $C^4H^5O + HO$, giebt dieselben Produkte.

Substitutionsprodukte des wässrigen Alkohols, $C^4H^5O.HO + HO$.

Durch Wirkung des Chlors.

Durch oxydirende Wirkung: Essigsäure . $C^4H^3O^3.HO$.

Aether gemengt mit Wasser, $C^4H^5O + HO$ giebt dieselben Produkte.

Substitutionsprodukte der Essigsäure, $C^4H^3O^3.HO$.

Durch Wirkung des Chlors.

Essigsäurehydrat	$C^4H^3O^3.HO$	4 Vol.
. . . .		
Chloressigsäurehydrat .	$C^4Cl^3O^3.HO$	4 „

Substitutionsprodukte der Aethyloxyd-Verbindungen.

Durch Wirkung des Chlors.

Aus kohlensaurem Aethyloxyd	$C^4H^5O.CO^2$
kohlensaures Bichloraethyloxyd . . .	$C^4H^3Cl^2O.CO^2$
kohlensaures Quinquechloraethyloxyd .	$C^4Cl^5O.CO^2$
Aus oxalsaurem Aethyloxyd	$C^4H^5O.C^2O^3$
oxalsaures Quinquechloraethyloxyd . .	$C^4Cl^5O.C^2O^3$
Aus essigsaurem Aethyloxyd	$C^4H^5O.C^4H^3O^3$
essigsaures Bichloraethyloxyd	$C^4H^3Cl^2O.C^4H^3O^3$
trichloressigsaures Aethyloxyd	$C^4H^5O.C^4Cl^3O^3$
trichloressigsaures Quinquechloraethyloxyd	$C^4Cl^5O.C^4Cl^3O^3$.

§ 1401. Einige Chemiker betrachten den Aether als das Hydrat des Elayls und geben ihm die Formel $C^4H^4.HO$; der

Alkohol ist dann das Bihydrat des Elayls, und sämmtliche Produkte der Alkoholreihe werden danach als Abkömmlinge aus dem nämlichen Radicale, dem Elayl C^4H^4, betrachtet. Nach dieser Ansicht wäre das Aethylchlorür eine Chlorwasserstoffverbindung des Elayls, $C^4H^4 . HCl$ und müßte also das erste Glied in der Reihe der holländischen Flüssigkeit sein (§ 1338). Bei der Einwirkung des Chlors auf Aethylchlorür müßten demnach dieselben Produkte entstehen, wie aus jener genannten Reihe. Wir haben nun gefunden, daß die Substitutionsprodukte des Aethylchlorürs zwar ein entsprechendes isomerisches Glied in den vom Elayl abstammenden Körpern finden, daß diese isomerischen Körper aber in ihren Eigenschaften wesentlich von einander abweichen. Daraus geht aber klar hervor, daß man den Aether nicht als Hydrat des Elaylgases betrachten kann.

Milchsäure-Gährung und Buttersäure-Gährung.

§ 1402. Die Zuckerarten und die verwandten Stoffe können unter gewissen Bedingungen und unter dem Einflusse von Fermenten Zersetzungen erleiden, die sehr verschieden von denen sind, die bei der Alkohol-Gährung Statt finden; es bilden sich nämlich dann besondere Säuren aus ihnen, Milchsäure und Buttersäure, nebst anderen noch wenig untersuchten Substanzen. Was eigentlich hierbei vorgeht und was eigentlich die Milchsäure- und die Buttersäure-Gährung veranlaßt, ist hier noch weniger bekannt, als bei der Alkohol-Gährung.

Die verschiedenen Arten von Zucker, Dextrin, Milchzucker liefern viel Milchsäure, wenn man sie mit einer Auflösung von Diastase, die einige Zeit an der Luft gestanden hat, hinstellt. Man läßt gekeimte und gut mit Wasser getränkte Gerste 2—3 Tage an der Luft stehen, zerreibt sie mit Wasser und stellt das Ganze einige Tage in eine Wärme von 25—30°. Das Stärkemehl der Gerste geht zuerst in Glykose über durch die Wirkung der Diastase; unter Mitwirkung der Luft entwickelt sich dann die Milchsäure-Gährung und die Flüssigkeit wird stark

sauer; man sättigt sie mit Kalk und verdampft zur Syrupsdicke, und zieht nun mit siedendem Alkohol den milchsauren Kalk aus.

Noch leichter bildet sich Milchsäure aus der Milch, die zugleich den gährenden Stoff, Milchzucker und das Ferment oder doch den Stoff, der zur Entstehung des Fermentes Veranlassung giebt, eine eiweißartige Substanz, das Casein enthält. Läßt man Milch an der Luft sauer werden, so bildet sich ein Coagulum, welches eine Verbindung von Casein mit Milchsäure ist. Auf Zusatz von doppeltkohlensaurem Natron bis zur Neutralisation bildet sich milchsaures Natron; und das nun wieder abgeschiedene Casein wirkt von Neuem als Ferment auf den Milchzucker und verwandelt wieder einen Theil desselben in Milchsäure. So bildet sich wieder eine geronnene Ausscheidung aus Casein und Milchsäure bestehend, die durch doppeltkohlensaures Natron wieder wie vorher aufgelöst wird. Man fährt in dieser Weise fort, bis keine neue Gerinnung mehr erfolgt, d. h. bis aller Milchzucker in Milchsäure verwandelt ist. Wollte man aber die Operation noch weiter fortsetzen, so brauchte man nur wieder Milchzucker zuzusetzen. Endlich erhitzt man die Flüssigkeit mit etwas Essigsäure zum Sieden, um alles Casein abzuscheiden, die filtrirte Flüssigkeit wird zur Trockne verdunstet. Aus dem Rückstande zieht man mit siedendem Alkohol das milchsaure Natron aus. Anstatt des Milchzuckers kann man auch Glykose, ja selbst Rohrzucker zusetzen; nur geht die Milchsäuregährung dieser letzten Zuckerart sehr langsam vor sich; wahrscheinlich muß hierbei der Rohrzucker erst in Fruchtzucker verwandelt werden, und diese Verwandlung geht hier natürlich sehr langsam vor sich, weil bei der Milchsäure-Gährung nicht viel freie Säure in der Lösung vorhanden sein darf.

Auch andere Proteinstoffe können statt des Caseins angewandt werden; die Gegenwart fetter Körper scheint die Bildung der Milchsäure zu erleichtern; nach der Ansicht einiger Chemiker sind fette Körper sogar nothwendig für diesen Proceß.

Die Formel der Milchsäure ist $C^6H^5O^5 + HO$; 2 Aeq.

Milchsäure enthalten also die Elemente von 1 Aeq. Fruchtzucker $C^{12}H^{12}O^{12}$; man kann deßhalb wohl annehmen, daß sich bei dieser Bildung der Milchsäure nur die Molecüle des Zuckers anders gruppiren, daß aber keine neuen Elemente damit in Verbindung treten.

§ 1403. Wenn man eine Flüssigkeit, in welcher die Milchsäure-Gährung beendigt ist, längere Zeit sich selbst überläßt, so entwickelt sich eine Gährung anderer Art, es bildet sich eine neue Säure, Buttersäure:

Man mischt in einer großen Flasche

1) Eine Auflösung von Glykose von 8—10° Baumé;

2) Kreide, halb so viel als man Zucker anwandte;

3) Casein so viel, daß es, trocken gerechnet, 8—10% von dem in Lösung befindlichen Zucker beträgt. Man nimmt hierzu gewöhnlich alten Käse, der etwas in Fäulniß übergeht, aber man kann auch frisch bereiteten Kleber anwenden.

Der Zucker geht hierbei zuerst in eine klebrige noch wenig untersuchte Substanz über, dann in Milchsäure, die man so in großer Menge gewinnen kann, wenn man den Vorgang zur rechten Zeit unterbricht; läßt man ihn aber lange fortgehn, so verwandelt sich endlich alle Milchsäure in Buttersäure unter Entwickelung von Kohlensäure und Wasserstoffgas. Die Buttersäure-Gährung ist gewöhnlich erst nach 2—3 Monaten vollendet; die Flüssigkeit enthält dann ein Gemenge von buttersaurem, milchsaurem und essigsaurem Kalk.

Die Formel der Buttersänre ist $C^8H^7O^3$. Nun ist

$$C^{12}H^{12}O^{12} = C^8H^7O^3 . HO + 4H + 4CO^2;$$

hiernach erklärt sich leicht die Entwickelung von Wasserstoffgas und von Kohlensäure bei der Buttersäure-Gährung.

Um Milchsäure und Buttersäure in größerer Menge zu erhalten, löst man 3 Kil. Zucker in 13 Kil. heißem Wasser, dem schon 15 Gr. Weinsäure zugesetzt sind, darauf setzt man etwas faulen Käse zu, den man in geronnener Milch zertheilt hat und 1500 Gr. geschlemmte Kreide. Man stellt das Ganze in eine Temperatur von 30—35°; die Mischung wird von Zeit zu Zeit umgeschüttelt. Nach 8—10 Tagen erstarrt die ganze

Masse. Man läßt sie eine halbe Stunde mit 10 Liter Wasser kochen, dem man 15 Gr. Aetzkalk zugesetzt hat. Die filtrirte Flüssigkeit wird zur Syrupsdicke verdampft und zum Krystallisiren hingestellt. Der krystallisirte milchsaure Kalk wird in seinem 2½fachen Gewichte siedenden Wassers wieder aufgelöst; man setzt 100 Gr. Schwefelsäure hinzu, die mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnt ist, um den Kalk als schwefelsauren Kalk abzuscheiden und die freie Milchsäure zu erhalten. Die saure Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Zinkoxyd gekocht, es bildet sich schwefelsaures und milchsaures Zinkoxyd; ein Theil des Letzteren scheidet sich beim Erkalten der Lösung in krystallinischen Krusten aus; nach dem Verdampfen der Mutterlauge erhält man noch mehr davon. Das milchsaure Zinkoxyd wird noch einmal umkrystallisirt und darauf durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt: so erhält man reine Milchsäure.

Wenn die feste Masse, welche Milchsäure gegeben hat, von Neuem bei einer Temperatur von 35° stehen bleibt, so wird sie unter Gasentwickelung wieder flüssig. Nach 5—6 Wochen ist die neue Gährung beendigt. Man verdünnt die Flüssigkeit mit ihrem gleichen Gewichte Wasser und versetzt sie mit einer Lösung von 4 Kil. kohlensaurem Natron, der Kalk wird hierdurch als kohlensaurer Kalk gefällt und buttersaures Natron bleibt in der Lösung. Diese wird bis auf 4—5 Liter eingedampft, dann mit 3 Kil. Schwefelsäure versetzt, die mit ihrem gleichen Gewichte von Wasser verdünnt ist. Die Flüssigkeit scheidet sich in zwei Schichten; die obere Schicht besteht aus Buttersäure. Sie wird abgenommen, mit Chlorcalcium stehen gelassen und endlich destillirt. Eine einzige Darstellung kann bis zu 1 Kil. reine Buttersäure liefern.

Milchsäure, $C^6H^5O^5$. HO.

§ 1404. Die Milchsäure ist, wenn sie unter der Luftpumpe über Schwefelsäure möglichst entwässert ist, eine farblose Flüssigkeit, von einer Dichtigkeit von 1,22; mit Wasser und Alkohol läßt sie sich in jedem Verhältnisse mischen. Ihre

Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel $HO. C^6H^5O^5$; das 1 Aeq. Wasser kann durch Basen ersetzt werden; aber auch beim Erwärmen auf 130° verliert die Milchsäure ihr basisches Wasser und verwandelt sich so in wasserfreie Milchsäure $C^6H^5O^5$. Diese ist fest, schmelzbar, in Wasser sehr wenig, aber leicht in Alkohol und Wasser löslich. In Berührung mit Wasser oder mit feuchter Luft nimmt sie langsam das basische Aeq. Wasser wieder auf. Die wasserfreie Milchsäure verbindet sich mit trocknem Ammoniakgas zu der Verbindung $NH^3. C^6H^5O^5$. Erhitzt man diese Verbindung bis auf 250°, so beginnt eine Zersetzung; unter verschiedenen anderen Produkten tritt auch eine weiße, krystallinische Substanz auf, von der Formel $C^6H^4O^4$; dies ist Lactid; es schmilzt bei 107° und sublimirt unverändert bei 250°; in Wasser löst es sich und nimmt leicht wieder 2 Aeq. Wasser auf, wodurch es wieder in Milchsäurehydrat verwandelt wird; aus der alkoholischen Lösung krystallisirt es in rhomboidalen Tafeln. Mit Ammoniakgas verbindet sich das Lactid zu Lactamid $NH^2. C^6H^4O^4$, welches sich in Wasser und Alkohol unzersetzt auflöst und aus Alkohol wieder krystallirt.

Milchsaures Kali, Natron und Ammoniumoxyd sind zerfließliche, schwer krystallisirbare Salze.

Milchsaurer Kalk krystallisirt in kleinen weißen strahligen Nadeln. Seine Formel ist $CaO. C^6H^5O^5 + 5HO$. Diese 5 Aeq. Wasser verliert er beim Trocknen im leeren Raume oder bei 100°.

Milchsaures Zinkoxyd, $ZnO. C^6H^5O^5 + 3HO$ löst sich in 58 Th. kaltem und in 6 Th. siedendem Wasser; es läßt sich unzersetzt auf 210° erhitzen.

Milchsaures Eisenoxydul $FeO. C^6H^5O^5 + 3HO$ erhält man durch Mischung der Lösungen von milchsaurem Ammoniumoxyd mit Eisenchlorür und Fällung mittelst Alkohol; auch durch Fällung von milchsaurem Baryt mit schwefelsaurem Eisenoxydul kann man es erhalten; aus der vom schwefelsaurem Baryt abfiltrirten Lösung wird durch Alkohol das milchsaure

Eisenoxydul in kleinen gelblichen Nadeln gefällt. Dies Salz wird als Arzneimittel angewandt.

Milchsaures Kupferoxyd und Silberoxyd erhält man durch Lösung der kohlensauren Metalloxyde in siedender Milchsäure; sie haben die Formel: $CuO. C^6H^5O^5 + 2HO$ und $AgO. C^6H^5O^5 + 2HO$.

Milchsaures Aethyloxyd, $C^4H^5O. C^6H^5O^5$ wird erhalten durch Destillation von gleichen Theilen trocknem und fein zerriebenem milchsauren Kalk, absolutem Alkohol und concentrirter Schwefelsäure; man unterbricht die Destillation, sobald sich die Masse zu bräunen anfängt. Nach der Rectification über Chlorcalcium erhält man eine farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, die bei 77° siedet; ihre Dichtigkeit ist 0,866. Das milchsaure Aethyloxyd ist im Wasser, Alkohol und Aether löslich; von Alkalien wird es unter Bildung von Alkohol und Milchsäure zersetzt.

Buttersäure, $C^8H^7O^3. HO$.

§ 1405. Die Buttersäure ist eine farblose Flüssigkeit, von äußerst unangenehmem Geruche; sie ist es, die in höchst geringer Menge der Butter ihren ranzigen Geruch ertheilt. Diese Säure läßt sich erst durch Umgebung mit fester Kohlensäure im festen Zustande darstellen, sie siedet bei 164°. In Wasser, Alkohol, Holzgeist, Aether und Schwefelsäure ist die Buttersäure in jedem Verhältnisse löslich. Ihre Dichtigkeit ist 0,963; die ihres Dampfes 3,09. Ihr Aequivalent $C^8H^7O^3. HO$ entspricht also 4 Vol. Dampf. Die Buttersäure ist brennbar; Chlor bildet mit ihr zwei gechlorte Säuren:

Bichlorbuttersäure . . $HO. C^8H^5Cl^2O^3$,
Trichlorbuttersäure . . $HO. C^8H^4Cl^3O^3$.

Buttersaures Kali, Natron und Ammoniak sind sehr leicht löslich in Wasser und schwer krystallisirbar.

Buttersaurer Kalk ist viel weniger in heißem als in kaltem Wasser löslich, so daß eine kalt gesättigte Lösung desselben beim Erhitzen ganz gesteht.

Buttersaurer Baryt, aus einer heißen Lösung abgeschieden, hat die Formel $BaO . C^8H^7O^3 + 2HO$; das in der Kälte krystallisirte Salz ist $BaO . C^8H^7O^3 + 4HO$. Dies Salz schmilzt beim Erwärmen in seinem Krystallwasser.

Buttersaures Bleioxyd fällt anfangs als ein unlösliches Oel nieder, was erst allmählig erstarrt.

Buttersaures Aethyloxyd bildet sich sehr leicht durch allmählige Mischung einer Lösung von 100 Gr. Buttersäure in 100 Gr. Alkohol mit 50 Gr. Schwefelsäure; nach einigem Schütteln und Stehen scheidet sich das gebildete buttersaure Aethyloxyd, $C^4H^5O . C^8H^7O^3$, an der Oberfläche ab. Man wäscht es mit Wasser und trocknet es durch Chlorcalcium. Es ist sehr wenig im Wasser, äußerst leicht in Alkohol löslich; es siedet bei 110°.

Mit Ammoniakgas bildet das buttersaure Aethyloxyd Butyramid, $NH^2 . C^8H^7O^2$ und Alkohol:

$$C^4H^5O . C^8H^7O^3 + NH^3 = NH^2 . C^8H^7O^2 + C^4H^6O^2;$$

das buttersaure Aethyloxyd verschwindet allmählig und die wässrige Lösung giebt nach dem Verdampfen Butyramid in perlmutterglänzenden Krystallen. Es schmilzt bei 115° und sublimirt bei etwas höherer Temperatur unzersetzt.

Buttersaurer Kalk giebt bei der trocknen Destillation eine wohlriechende, entzündliche, gegen 140° siedende Flüssigkeit, die man Butyron genannt hat; seine Formel ist C^7H^7O; es entsteht auf folgende Weise:

$$CaO . C^8H^7O^3 = CaO . CO^2 + C^7H^7O.$$

Wenn man beträchtliche Mengen von buttersaurem Kalk destillirt, so entsteht gleichzeitig mit dem Butyron eine flüchtigere bei 95° siedende Flüssigkeit, das Butyral, $C^8H^8O^2$. Das Butyral verhält sich zur Buttersäure, $C^8H^7O^3 . HO$, wie das Aldehyd, $C^4H^4O^2$ zur Essigsäure, $C^4H^3O^3 . HO$. Auch im chemischen Verhalten zeigen Butyral und Aldehyd diese Analogie; nämlich an der Luft, und noch leichter in Berührung mit Platinschwamm, verwandelt sich das Butyral in Buttersäure. Silberoxyd wird davon, wie durch Aldehyd, zu Metall reducirt, was sich als Silberspiegel an die Glaswände anlegt.

Holzgeist oder Methylalkohol und die davon abstammenden Produkte.

§ 1406. Wenn Holz für sich der trocknen Destillation unterworfen wird, so erhält man außer verschiedenen gasförmigen Produkten eine saure Flüssigkeit, die aus sehr vielen verschiedenen Substanzen besteht. Die saure Beschaffenheit des Destillates rührt, wie wir oben (§ 1370) sahen, von Essigsäure her; außerdem ist darin eine flüchtige, brennbare Flüssigkeit, die den Namen Holzgeist führt, enthalten. Der Gehalt des rohen Holzessigs an Holzgeist ist verschieden, je nach dem Holze und der Temperatur, die zur Destillation angewandt wurden; gewöhnlich steigt er auf $1/_{100}$. Er ist darin gemischt mit Aceton, Aldehyd, essigsaurem Methyloxyd und zwei besondern flüchtigen Substanzen: Mesit und Xylit; außerdem sind noch theerartige Stoffe beigemengt. Man sättigt diese Flüssigkeit mit gelöschtem Kalk, der sich mit den Säuren und mit einem Theil der theerartigen Substanzen verbindet; von der geklärten Flüssigkeit wird $1/_{10}$ abdestillirt. Dies Destillat, worin sich fast der sämmtliche Holzgeist des Holzessigs befindet, wird mit etwas Kalk nochmals destillirt, um aus dem essigsauren Methyloxyde essigsauren Kalk und Holzgeist zu bilden. Man destillirt wiederum nur einen Theil ab; durch solche fortgesetzte fractionirte Destillation erhält man endlich sehr concentrirten Holzgeist, aus dem endlich durch Rectification über Aetzkalk wasserfreier Holzgeist erhalten wird. So ist er für den Handel zwar hinreichend rein; um daraus aber wirklich reinen Methylalkohol abzuscheiden, mengt man ihn mit seinem doppelten Gewichte geschmolzenem und gestoßenem Chlorcalcium. Der Methylalkohol bildet damit eine krystallinische Verbindung, die bei 100° noch nicht zersetzt wird; so daß die übrigen leichter flüchtigen beigemengten Stoffe im Wasserbade abdestillirt werden können. Wenn nichts Flüchtiges mehr übergeht, so zersetzt man die rückständige Verbindung von Chlorcalcium mit Methylalkohol

durch Zusatz von Wasser und destillirt nun den abgeschiedenen Methylalkohol ab, der noch durch Rectification über gebranntem Kalk entwässert wird.

§ 1407. Methylalkohol ist eine farblose Flüssigkeit, von einem eigenthümlichen, an Essigaether erinnernden Geruche; seine Dichtigkeit ist 0,798. Er siedet bei 66,5°; in Glasgefäßen erfolgt dies unter so heftigem Stoßen, daß er so kaum zu destilliren ist; durch Eingießen von etwas Quecksilber vermeidet man diese Schwierigkeit. An der Luft brennt er ähnlich wie Alkohol. Er liefert eine Reihe von Verbindungen, die den vom Alkohol abstammenden so analog sind, daß man die Betrachtung der aus beiden Reihen hervorgehenden Körper unmöglich trennen kann, wie verschieden auch ihre Entstehung ist. Diese Analogie hat auch für den Holzgeist den Namen Methylalkohol (von *μέϑυ*, Wein, und *ὕλη*, Holz) wählen lassen. Seine empirische Formel ist $C^2H^4O^2$; seine Dampfdichte ist 1,041; danach entspricht sein Aequivalent 4 Vol. Dampf, wie beim Alkohol.

Methylalkohol verhält sich in Betreff seiner Löslichkeit und seines Lösungsvermögens ganz ähnlich dem Alkohol. So löst er auch Kali und Natron leicht auf; mit wasserfreiem Baryt bildet er eine krystallisirbare Verbindung $BaO.\ C^2H^4O^2$. Seine krystallinische Verbindung mit Chlorcalcium hat die Formel: $2(C^2H^4O^2).\ CaCl$.

Wirkung der Schwefelsäure auf Methylalkohol.

§ 1408. Wenn man 2 Th. concentrirte Schwefelsäure mit 1 Th. Methylalkohol mengt, so erhitzt sich die Flüssigkeit sehr stark; nach dem Verdünnen mit Wasser und Sättigen mit kohlensaurem Baryt erhält man, nach Abscheidung des schwefelsauren Baryts, eine Lösung von methylschwefelsaurem Baryt, $BaO.(C^2H^3O.2SO^3)$; nach dem Verdampfen der Lösung bis zur Syrupsdicke stellt man sie unter die Luftpumpe, worauf das Salz allmählig krystallisirt. Aus dem Barytsalze kann man durch doppelte Zersetzung andere methylschwefelsaure Salze

darstellen. Auch die Methylschwefelsäure läßt sich durch vorsichtige Zersetzung ihres Barytsalzes mit verdünnter Schwefelsäure und Verdunsten der sauren Lösung unter der Luftpumpe in kleinen nadelförmigen Krystallen erhalten. Alle methylschwefelsauren Salze sind in Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen werden sie zersetzt, indem ein schwefelsaures Metalloxyd zurück bleibt und schwefelsaures Methyloxyd $C^2H^3O.SO^3$ entweicht.

§ 1409. Wird 1 Th. Methylalkohol mit 4 Th. concentrirter Schwefelsäure gemengt und destillirt, so entwickelt sich ein brennbares Gas von der Formel C^2H^3O; dies ist **Methyloxyd**, auch Methyläther oder Holzäther genannt; also der Aether der Methylreihe; demnach entsprechen sich aus der vorigen Aethylreihe und dieser Methylreihe:

als Alkohole:

Methyl-Alkohol oder Holzgeist . . . $C^2H^4O^2$

Aethyl-Alkohol oder Weingeist . . . $C^4H^6O^2$;

als Aether:

Methyloxyd oder Holzäther . . . . C^2H^3O

Aethyloxyd oder gewöhnlicher Aether . C^4H^5O.

Das Methyloxyd ist aber bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig und wird bei jener Bereitung gemengt mit den Gasen der schwefligen Säure und Kohlensäure erhalten, von denen es erst durch längeres Hinstellen mit Aetzkali befreit werden muß.

So gereinigt ist es ein farbloses Gas, von eigenthümlich ätherartigem Geruche; erst bei —30 bis —40° wird es flüssig. Seine Dampfdichte ist 1,61 und seine Formel C^2H^3O entspricht danach 2 Vol. Dampf, wie beim Aethyloxyd. Wasser absorbirt davon sein 37faches Volumen; Alkohol und Holzgeist lösen noch mehr davon auf. Wie das chemische Verhalten des Alkohols uns dazu leitete, als rationelle Formel desselben $C^4H^5O.HO$ anzunehmen, so werden wir auch analog dem Methylalkohol die Formel $C^2H^3O.HO$ beilegen.

§ 1410. Es ist bisher noch auf keine Weise gelungen durch Wirkung der Schwefelsäure auf Holzgeist einen Kohlenwasserstoff C^2H^2 zu erhalten, welcher dem aus Alkohol $C^4H^6O^2$ entstehenden Elayl C^4H^4 analog wäre.

Methyloxyd-Verbindungen mit Sauerstoffsäuren.

§ 1411. Die Methyloxyd-Verbindungen mit Sauerstoffsäuren entstehen aus dem Methylalkohol oder dem Holzgeiste auf ganz analoge Weise, wie die entsprechenden Aethyloxyd-Verbindungen aus dem Alkohol. Aehnlich wie bei den letzteren finden wir auch bei den Methyloxyd-Verbindungen mit Säuren zwei Arten: neutrale, worin 1 Aeq. Methyloxyd mit 1 Aeq. Säure verbunden ist, und saure, worin 2 Aeq. Säure vorkommen; da sie gleich den Aethersäuren mit Basen Salze bilden, so nennt man sie Methylsäuren. Von gewissen Säuren, wie z. B. von der Schwefelsäure, kennt man beiderlei Verbindungen, von andern nur die neutrale, von einigen nur die saure Methyloxyd-Verbindung.

Schwefelsaures-Methyloxyd.

§ 1412. Destillirt man 1 Th. Holzgeist mit 8—10 Th. concentrirter Schwefelsäure, so erhält man nur sehr wenig Methyloxyd, und es geht eine ölartige Flüssigkeit über, die nach wiederholtem Waschen mit Wasser und nochmaliger Destillation über Aetzbaryt in ihrer Zusammensetzung der Formel $C^2H^3O.SO^3$ entspricht, also neutrales schwefelsaures Methyloxyd darstellt.

Dieselbe Verbindung bildet sich unter starker Erhitzung durch direkte Vereinigung der wasserfreien Schwefelsäure mit Methyloxyd.

Das schwefelsaure Methyloxyd ist eine farblose Flüssigkeit, von 1,324 Dichtigkeit, die bei 188° siedet. Ihre Dampftichte ist 4,37; das Aequivalent entspricht also 2 Vol. Dampf. Es wird von kaltem Wasser langsam, von kochendem Wasser rasch zersetzt; indem sich Methylalkohol $C^2H^3O.HO$ und Methylschwefelsäure $C^2H^3O.2SO^3$ bilden.

Trocknes, wie wässriges, Ammoniak bildet mit dem schwefelsauren Methyloxyde eine weiße krystallinische Substanz, die man Sulfomethylan genannt hat oder auch sulfamin-

saures Methyloxyd, indem man diese Krystalle als die Verbindung einer bisher noch nicht isolirten Säure der Sulfaminsäure, $NH^2SO^2.SO^3$, mit Methyloxyd ansieht; die Zusammensetzung der Krystalle entspricht wirklich der Formel:

$$C^2H^3O.(NH^2SO^2.SO^3).$$

§ 1413. Wenn man zwei offene Röhren, die eine mit wasserfreier Schwefelsäure, die andere mit wasserfreiem Holzgeist in einer trocknen Flasche verschlossen stehen läßt, so verbinden sich die Dämpfe langsam, und es bildet sich eine Säure, deren lösliches Barytsalz zwar gleiche Zusammensetzung, aber andere Eigenschaften darbietet als der methylschwefelsaure Baryt. Es ist also eine isomerische Modification der Methylschwefelsäure.

Salpetersaures Methyloxyd, $C^2H^3O.NO^5$.

§ 1414. Die Bereitung dieses Körpers bietet nicht so große Schwierigkeiten dar, wie die des salpetersauren Aethyloxydes; man kann die gewöhnliche concentrirte Salpetersäure direkt auf Holzgeist wirken lassen, ohne daß man die stürmische und verwickelte Zersetzung zu befürchten brauchte, die diese Säure auf den Weingeist ausübt. Am besten destillirt man zu seiner Darstellung aus einer Retorte 1 Th. Holzgeist und 1 Th. salpetersaures Kali mit 2 Th. concentrirter Schwefelsäure. Das erhaltene Destillat muß mehrmals über Glätte und Chlorcalcium destillirt werden.

Das salpetersaure Methyloxyd ist eine farblose Flüssigkeit, deren Dichtigkeit 1,182 ist; sie siedet bei 68°; ihre Dampfdichte ist 2,653, wonach ihr Aequivalent $C^2H^3O.NO^5$ durch 4 Vol. dargestellt wird. Da sich der Dampf dieses Aethers, wenn er nur wenig über seinen Siedepunkt erhitzt wird, unter heftiger Explosion zersetzt, so muß er sehr vorsichtig behandelt werden.

Methylkohlensäure, $HO.(C^2H^3O.2CO^2)$.

§ 1415. Leitet man Kohlensäure in eine Auflösung von Baryt in wasserfreiem Holzgeist, so erhält man einen Niederschlag in perlmutterglänzenden Blättern von der Formel BaO.

(C^2H^3O. $2CO^2$): dies ist methylkohlensaurer Baryt. Dies Salz ist unlöslich in Holzgeist, aber leicht löslich in Wasser, worin es sich aber rasch in kohlensauren Baryt, Kohlensäure und Holzgeist zersetzt.

Die Darstellung des neutralen kohlensauren Methyloxyds, C^2H^3O. CO^2, ist bisher noch nicht gelungen.

Oxalsaures Methyloxyd, C^2H^3O. C^2O^3.

§ 1416. Man bereitet dies Produkt durch Destillation eines Gemenges gleicher Theile krystallisirter Oxalsäure, concentrirter Schwefelsäure und Holzgeist. Das Destillat giebt nach dem Verdunsten weiße Krystalle von oxalsaurem Methyloxyd. Man preßt diese Krystalle zwischen Fließpapier und rectificirt sie durch Destillation über Bleiglätte.

Das krystallisirte oxalsaure Methyloxyd schmilzt bei 51° und siedet bei 161°. Es löst sich in Wasser, Alkohol, Aether und Holzgeist. In Berührung mit Wasser zersetzt es sich in der Kälte langsam, beim Kochen rasch in freie Oxalsäure und Holzgeist. Dieser Aether zersetzt sich mit trocknem Ammoniakgas und es entsteht eine weiße krystallinische Substanz, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen Krystallen erhalten werden kann; dieser Körper läßt sich als oxaminsaures Methyloxyd, C^2H^3O. ($NH^2C^2O^2$. C^2O^3) betrachten. Wenn man Ammoniaklösung im großen Ueberschusse darauf wirken läßt, so zerfällt diese Verbindung in Holzgeist und Oxamid, $NH^2C^2O^2$.

Essigsaures Methyloxyd, C^2H^3O. $C^4H^3O^3$.

§ 1417. Man erhält diesen Aether durch Destillation von 2 Th. Holzgeist mit 1 Th. monohydratischer Essigsäure und 1 Th. concentrirter Schwefelsäure. Man gießt das Destillat auf wasserfreies gepulvertes Chlorcalcium, schüttelt oft um und läßt ruhig absetzen; die abgeschiedene obere Schicht wird durch Destillation über Aetzkalk von schwefliger Säure befreit und zuletzt noch durch Rectification über Chlorcalcium von etwas

Holzgeist gereinigt. Es ist eine farblose Flüssigkeit, von ähnlichem Geruche wie das essigsaure Aethyloxyd. Seine Dichtigkeit ist 0,919; es siedet bei 58°. Seine Dampfdichte ist 2,57, wonach das Aequivalent $C^2H^3O. C^4H^3O^3$ 4 Vol. Dampf entspricht. Wie wir oben (§ 1406) sahen, findet sich diese Verbindung stets im rohen Holzgeist. Siedendes Wasser und noch rascher alkalische Lösungen zersetzen es in Holzgeist und Essigsäure. Es löst sich in 2 Th. Wasser; mit Weingeist, Holzgeist, Aether läßt es sich in jedem Verhältnisse mischen.

Chlorkohlensaures Methyloxyd, $C^2H^3O. C^2O^3Cl$.

§ 1418. Diese Verbindung entsteht unter ganz analogen Verhältnissen wie die entsprechende Aethyloxyd-Verbindung (§ 1351), nämlich wenn man Holzgeist in eine mit Chlorkohlenoxydgas gefüllte Flasche gießt. Nach Zusatz von Wasser scheidet sich eine ölige Flüssigkeit ab, die nach mehrmaligem Waschen mit Wasser zuerst über Chlorcalcium, dann über Bleiglätte rectificirt wird. Es ist eine farblose Flüssigkeit von erstickendem Geruche. Mit wässriger Ammoniaklösung zersetzt es sich in Chlorammonium und in eine krystallinische zerfließliche Substanz, Urethylan genannt, die sich aber auch als carbaminsaures Methyloxyd, $C^2H^3O. (NH^2CO. CO^2)$ betrachten läßt.

Borsaures Methyloxyd.

§ 1419. Zweifach borsaures Methyloxyd, $C^2H^3O. 2BO^3$, erhält man folgender Maßen: Geschmolzene und sehr fein gepulverte Borsäure wird in Holzgeist eingetragen, wobei unter Erhitzung die Verbindung Statt findet. Durch Erwärmen treibt man den überschüssigen Holzgeist aus; als Rückstand bleibt eine weiche, durchsichtige, bei gewöhnlicher Temperatur fadenziehende Masse zurück, die die obige Zusammensetzung zeigt. Von Wasser wird es sogleich in Borsäurehydrat und in Holzgeist zersetzt.

Bei der Wirkung von Chlorbor auf Holzgeist bildet sich eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem Geruche; ihre Formel ist $3C^2H^3O.BO^3$; ihre Dichtigkeit ist 0,955 bei 0°; sie siedet bei 72°. Ihre Dampfdichte ist 3,60. Diese Verbindung ist also drittel borsaures Methyloxyd.

Beide Verbindungen brennen mit grüner Flamme.

Sulfocarbonsaures Methyloxyd $C^2H^3O.CS^2$ und Methylsulfocarbonsäure $C^2H^3O.2CS^2$.

§ 1420. Eine Lösung von Aetzkali in wasserfreiem Holzgeist, mit Kohlensulfid versetzt, liefert seidenartige Krystalle von methylsulfocarbonsaurem Kali $KO.(C^2H^3O.2CS^2)$; mittelst dessen man durch doppelte Zersetzung zahlreiche andere methylsulfocarbonsaure Salze erhalten kann.

Wird zur Auflösung jenes Kalisalzes in Holzgeist Jod zugesetzt, so entwickelt sich unter Erhitzung Schwefelwasserstoffgas und Kohlenoxydgas. Außerdem bildet sich Jodkalium, krystallisirter Schwefel und ein braunes Oel, was nach 2—3 Rectificationen reines sulfocarbonsaures Methyloxyd liefert. Es ist ambragelb, bei 15° ist seine Dichtigkeit 1,143; es siedet bei 170°. Seine Dampfdichte ist 4,266; das Aequivalent $C^2H^3O.CS^2$ ist demnach durch 2 Vol. repräsentirt.

Methyl-Verbindungen mit Salzbildern.

Methylchlorür, C^2H^3Cl.

§ 1421. Wird eine Mischung von 1 Th. Holzgeist und 3 Th. concentrirter Schwefelsäure mit 2 Th. Kochsalz erhitzt, so entwickelt sich Methylchlorür gasförmig; um es von Methyloxyd und schwefliger Säure zu befreien, die noch gasförmig beigemengt sind, läßt man es einige Zeit über Wasser stehn. Bei —18° wird dies Gas noch nicht flüssig. Seine Dichtigkeit ist 1,738; das Aequivalent C^2H^3Cl entspricht also 4 Vol. Dampf. Es brennt mit einer grüngesäumten Flamme. Wasser löst davon sein 3faches Volum.

Methyljodür, C^2H^3J.

§ 1422. Man versetzt 12—15 Th. Holzgeist mit 8 Th. Jod und fügt nach und nach 1 Th. Phosphor zu, worauf man allmählig zur Destillation erwärmt. Das Destillat wird mit Wasser verdünnt, der niederfallende Aether mehrmals mit Wasser gewaschen, darauf destillirt und zwar zuerst über Chlorcalcium, darauf über Bleioxyd. Es ist eine farblose, zwischen 40 und 50° siedende Flüssigkeit, deren Dichtigkeit bei 21° 2,237 ist.

Methylfluorür, C^2H^3F.

§ 1423. Wenn schwefelsaures Methyloxyd, $C^2H^3O. SO^3$, mit Fluorkalium oder selbst mit Flußspath, der zu höchst feinem Pulver gerieben ist, erhitzt wird, so entwickelt sich Methylfluorür als ein farbloses Gas, von angenehm ätherischem Geruche; es brennt mit blauer Flamme; seine Dichte ist 1,186; das Aequivalent C^2H^3F entspricht also 4 Vol. Dampf. Wasser löst davon 1½ Vol. auf.

Methylcyanür, C^2H^3Cy.

§ 1424. Durch Destillation von schwefelsaurem Methyloxyd mit Cyankalium oder feingepulvertem Quecksilbercyanid erhält man das Methylcyanür als eine in Wasser unlösliche, sehr giftige Flüssigkeit.

Methylsulfuret und dessen Verbindungen mit Sulfiden.

§ 1425. Methylsulfuret oder Einfach-Schwefelmethyl, C^2H^3S entsteht, wenn man Methylchlorürgas in eine alkoholische Lösung von Schwefelkalium leitet; das Destillat, was sehr gut abgekühlt werden muß, wird mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium destillirt.

Der Schwefelmethyl ist eine farblose, leicht bewegliche, äußerst unangenehm riechende Flüssigkeit; ihre Dichtigkeit ist

0,846 bei 21°; sie siedet bei 41°. Ihre Dampfdichte ist 2,115; das Aequivalent C^2H^3S entspricht also 2 Vol. Dampf, wie beim Methyloxyde und Aethyloxyde.

Das Methylsulfuret (Schwefelmethyl) verbindet sich mit den elektronegativen Schwefelverbindungen, den Sulfiden, wie das Methyloxyd mit den Sauerstoffsäuren.

§ 1426. Methylsulfhydrat, $C^2H^3S.\ HS$, erhält man, indem man in eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat, $KS.\ HS$, Methylchlorürgas, C^2H^3Cl, leitet, und darauf destillirt; oder auch durch Destillation von methylschwefelsaurem Kali, $KO.\ (C^2H^3O.\ 2SO^3)$, mit einer Lösung von Kaliumsulfhydrat. Das gewaschene Destillat wird über Chlorcalcium rectificirt. Das Methylsulfhydrat läßt sich als Methylalkohol betrachten, worin 2 Aeq. Sauerstoff durch 2 Aeq. Schwefel ersetzt sind. Man hat es auch Methyl-Mercaptan genannt, weil es mit rothem Quecksilberoxyd eine farblose krystallisirte Verbindung, $C^2H^3S.\ HgS$, bildet. Das Methylsulfhydrat ist eine äußerst stinkende, sehr flüchtige Flüssigkeit; sie siedet bei 21°.

§ 1427. Methylsulfocarbonat $C^2H^3S.\ CS^2$ bildet sich bei der Destillation concentrirter Lösungen von methylschwefelsaurem Kalk, $CaO.\ (C^2H^3O.\ 2SO^3)$ und von Kaliumsulfocarbonat, $KS.\ CS^2$; nach der Rectification über Chlorcalcium ist es eine gelbliche Flüssigkeit, deren Dichtigkeit bei 18° 1,159 ist; es siedet bei 204°. Seine Dampfdichte ist 4,650. Das Aequivalent $C^2H^3S.\ CS^2$ entspricht also 2 Vol. Dampf.

§ 1428. Methylbisulfuret, $C^2H^3S^2$, erhält man, wenn eine alkoholische Lösung von Kaliumbisulfuret, mit Methylchlorürgas gesättigt und darauf destillirt wird. Es ist eine schwach gelbliche Flüssigkeit, von äußerst unangenehmem und lange haftendem Geruche; seine Dichtigkeit ist 1,046 bei 18°; es siedet bei 116°; seine Dampfdichte ist 3,310 und das Aequivalent entspricht 2 Vol. Dampf.

Methyltrisulfuret, $C^2H^3S^3$, entsteht ähnlich dem Vorigen, wenn man statt des Kaliumbisulfuretes Kaliumpentasulfuret anwendet.

Methylwasserstoff oder Sumpfgas, C^2H^4.

§ 1429. Das Sumpfgas gehört offenbar in die Methylreihe; es läßt sich als der Ausgangspunkt dieser Reihe betrachten. Bei Einwirkung von Chlor auf dies Gas bilden sich dieselben Produkte, die Methylchlorür bei der Behandlung mit Chlorgas liefert und es ist nicht zu bezweifeln, daß sich Methylchlorür bilden wird, wenn man Sumpfgas unter richtigen Verhältnissen der Wirkung des Chlors aussetzen wird. Methylchlorür mit einer alkoholischen Kalilösung behandelt, giebt aber Methylalkohol. Wir haben oben (§ 1390) schon angegeben, daß man auch die Aethylreihe als von einem noch unbekannten Kohlenwasserstoffe C^4H^6 abstammend betrachten kann.

Wenn man die Dämpfe von monohydratischer Essigsäure durch ein Glasrohr leitet, was Platinschwamm enthält und auf 400° erhitzt ist, so zersetzt sich die Essigsäure in Kohlensäure und Sumpfgas:

$$C^4H^3O^3.HO = 2CO^2 + C^2H^4.$$

Auf ganz ähnliche Weise zersetzt sich die Essigsäure in Berührung mit überschüssigem Alkali bei höherer Temperatur; da dann aber die Kohlensäure zurückgehalten wird, so entwickelt sich nur reines Sumpfgas. Am billigsten bereitet man dies Gas durch Erhitzen von 4 Th. krystallisirtem essigsauren Natron mit einer Mischung aus 4 Th. Aetzkali mit 6 Th. Aetzkalk. Der gepulverte Aetzkalk wird vorher mit der concentrirten Lösung des Aetzkali zum dicken Brei angemengt und zur Entfernung des überschüssigen Wassers zum Dunkelrothglühen erhitzt.

Das Sumpfgas entwickelt sich auch freiwillig aus stehenden Wassern, wo organische Reste verwesen, so wie aus vielen Steinkohlenlagern.

Man hat das Sumpfgas bisher bei keiner Temperatur zu einer Flüssigkeit verdichten können. Seine Dichtigkeit ist 0,559. Sein Aequivalent C^2H^4 entspricht 4 Vol. Gas. Es brennt mit bläulicher Flamme, die aber viel weniger leuchtet, als die des Elaylgases.

Oxydationsprodukte des Methylalkohols.

Ameisensäure, $C^2HO^3 . HO$.

§ 1430. Methylalkohol oxydirt sich in Berührung mit Platinschwamm auf Kosten des Sauerstoffs der Luft; dabei tauscht er, wie der Alkohol unter denselben Verhältnissen 2 Aeq. Wasserstoff gegen 2 Aeq. Sauerstoff aus und es entsteht Ameisensäure $C^2HO^3 . HO$; ein großer Theil dieser Säure selbst wird aber in Berührung mit Platinschwamm selbst wieder durch weiter gehende Oxydation, vorzüglich in der Wärme, zu Wasser und Kohlensäure verbrannt:

$$C^2H^3O . HO + 4O = C^2HO^3 . HO + 2HO$$

$$C^2HO^3 . HO + 2O = 2CO^2 + 2HO.$$

Sehr häufig erscheint die Ameisensäure als Oxydationsprodukt organischer Körper; so z. B. entwickelt sie sich, wenn man in Gemenge von verdünnter Schwefelsäure mit Mangansuperoxyd Alkohol, Zucker, Stärke, Weinsäure und viele andere Stoffe einträgt; die organischen Stoffe werden dabei zum Theil zu Kohlensäure und Wasser oxydirt, zum Theil aber in Ameisensäure verwandelt. Um diese Säure in größerer Menge zu erhalten, löst man 8 Kil. Zucker in 10 Liter Wasser; setzt nach und nach 6 Kil. Schwefelsäure zu, und gießt diese Mischung in eine Destillirblase, worin sich 6 Kil. feingepulverter Braunstein befinden. Es findet gleich ein heftiges Aufbrausen Statt, veranlaßt durch entweichende Kohlensäure; die Blase darf deßhalb kaum zu $1/10$ gefüllt sein, weil die Mischung sonst übersteigt. Wenn dies Aufschäumen vorüber ist, so setzt man den Helm auf und destillirt etwa 5—6 Liter Flüssigkeit ab. Das Destillat enthält sehr verdünnte Ameisensäure. Man sättigt dieselbe mit Kalkmilch und bringt den ameisensauren Kalk durch Verdampfen zur Krystallisation; das Salz bildet aber so nur krystallinische Krusten. Durch Destillation mit mehr oder weniger concentrirter Schwefelsäure erhält man die Säure selbst mit mehr oder weniger Wasser.

Um die Ameisensäure in möglichst wasserfreiem Zustande, $C^2HO^3 . HO$, zu erhalten, stellt man zuerst aus dem ameisensauren Kalk durch Zersetzung mit essigsaurem Bleioxyde ameisensaures Bleioxyd dar. Da letzteres in kaltem Wasser schwer löslich ist, so setzt es sich fast vollständig ab; durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser wird es in kleinen prismatischen Krystallen erhalten.

Das gut getrocknete ameisensaure Bleioxyd wird in ein langes Glasrohr gefüllt, welches mit einigen Kohlen erwärmt wird; man läßt nun trocknes Schwefelwasserstoffgas hindurchgehen; es bildet sich Schwefelblei und monohydratische Ameisensäure geht über. Sie ist eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem charakteristischen Geruche; bei einigen Graden unter 0° erstarrt sie krystallinisch; sie siedet bei 100°. Ihre Dichtigkeit als Flüssigkeit ist 1,235, als Dampf 1,554; das Aequivalent $C^2HO^3 . HO$ entspricht also 4 Vol. Dampf.

Die monohydratische Ameisensäure ist ätzend sauer, auf der Haut zieht sie Blasen. Wenn man ihr 20,7% oder 1 Aeq. Wasser zusetzt, so siedet diese bihydratische Säure, $C^2HO^3 + 2HO$, erst bei 106°. Von concentrirter Schwefelsäure wird die Ameisensäure in Wasser und Kohlenoxydgas zersetzt. Beim Sieden reducirt die Ameisensäure verschiedene Metalloxyde, vorzüglich Quecksilberoxyd und Silberoxyd, zu Metall.

Ameisensaures Kali und Natron sind sehr leicht löslich und zerfließlich.

Ameisensaurer Baryt, $BaO . C^2HO^3$ ist leicht krystallisirbar und in 4 Th. Wasser löslich.

Ameisensaurer Kalk fordert 10 Th. Wasser zur Lösung, und zwar ist es fast gleich, ob das Wasser warm oder kalt ist.

Ameisensaures Bleioxyd fordert 36—40 Th. kaltes Wasser zur Lösung, von heißem Wasser viel weniger; seine Krystalle sind wasserfrei.

Ameisensaures Silberoxyd läßt sich durch doppelte Zersetzung darstellen; beim Kochen mit Wasser wird es aber zersetzt.

§ 1431. Ameisensaures Aethyloxyd, $C^4H^5O . C^2HO^3$ erhält man durch Destillation von 7 Th. trocknem ameisen-

saurem Natron mit 10 Th. concentrirter Schwefelsäure und 9 Th. Alkohol. In großer Menge und sehr billig erhält man dasselbe, wenn man in einer großen Retorte 80 Th. Stärke, 120 Th. Weingeist von 0,85, 120 Th. Wasser, 304 Th. Mangansuperoxyd und 240 Th. concentrirte Schwefelsäure destillirt. Man erwärmt gelinde, um die Zersetzung einzuleiten und wenn sie im Gange ist, nimmt man alles Feuer fort und kühlt selbst die Wände der Retorte mit kalten nassen Tüchern ab. Die erhaltene oben auf schwimmende ätherische Schicht wird mit Kalkmilch von anhängender Säure befreit und endlich über Chlorcalcium destillirt.

Das ameisensaure Aethyloxyd ist eine farblose Flüssigkeit, von angenehmen Geruche; seine Dichtigkeit ist 0,912; es siedet bei 53,4°. Von 10 Th. Wasser wird es gelöst, von Alkohol nach jedem beliebigen Verhältnisse. Das ameisensaure Aethyloxyd $C^4H^5O.\ C^2HO^3$ hat dieselbe Elementar-Zusammensetzung, wie das essigsaure Methyloxyd, $C^2H^3O.\ C^4H^3O^3$; für beide Verbindungen ist die empirische Formel dieselbe; nämlich: $C^6H^6O^4$.

Wird das ameisensaure Aethyloxyd im zerstreuten Lichte mit Chlorgas behandelt, so entsteht ameisensaures Bichloraethyloxyd $C^4H^3Cl^2O.\ C^2HO^3$; der weiteren Wirkung des Chlors im direkten Sonnenlichte ausgesetzt entsteht chlorameisensaures Quinquechloraethyloxyd $C^4Cl^5O.\ C^2ClO^3$.

Ameisensaures Methyloxyd $C^2H^3O.\ C^2HO^3$ erhält man ganz ähnlich wie das ameisensaure Aethyloxyd, wenn man statt des Weingeistes Holzgeist anwendet. Es siedet bei 37°. Es hat dieselbe procentische Zusammensetzung und dieselbe empirische Formel $C^4H^4O^4$ wie die monohydratische Essigsäure.

Methylal, $C^6H^8O^4$.

§ 1432. Die Darstellung des Aldehyds der Methylreihe ist bisher noch nicht gelungen; dieser Körper würde die Formel haben, $C^2H^2O^2$. Wenn man Holzgeist mit Schwefelsäure und Braunstein destillirt, so erhält man ein gemischtes Destillat, was

vorzüglich ameisensaures Methyloxyd und eine besondere Flüssigkeit enthält, die man Methylal genannt hat. Man löst dies Destillat in Wasser und versetzt es mit Kali, um das ameisensaure Methyloxyd zu zersetzen, das Methylal scheidet sich dann an der Oberfläche ab. Man reinigt es durch Rectification über Chlorcalcium. Das Methylal siedet bei 42°; es entspricht dem Acetal und man kann ihm statt der empirischen Formel $C^6H^8O^6$ die rationelle Formel $2(C^2H^3O) + C^2H^2O^2$ geben.

Wirkung des Chlors auf die Verbindungen aus der Methylreihe.

Produkte von der Wirkung des Chlors auf das Methylchlorür und auf das Sumpfgas.

§ 1433. Das Methylchlorür wird von Chlor viel schwieriger angegriffen als das Aethylchlorür; nur im direkten Sonnenlichte findet die Zersetzung Statt. Da die Produkte viel flüchtiger sind, so muß die Abkühlung behufs Verdichtung derselben noch viel sorgfältiger geschehen. Es dient hiebei auch der oben (§ 1387) beschriebene und in Fig. 659 dargestellte Apparat.

Wenn man Sorge trägt, daß das Methylchlorür stets überschüssig vorhanden ist, so erhält man in der Flasche C (Fig. 659), die in einer Kältemischung stark abgekühlt werden muß, eine sehr flüchtige Flüssigkeit, die man durch Rectification zuerst über concentrirter Schwefelsäure, dann über Aetzkalk reinigt; es ist Monochlormethylchlorür $C^2H^2Cl^2$. Es riecht ähnlich dem Elaylchlorür; seine Dichtigkeit ist 1,344 bei 18°; es siedet bei 30,5°. Seine Dampfdichte ist 2,94; das Aequivalent $C^2H^2Cl^2$ entspricht 4 Vol Dampf, wie beim Methylchlorür.

§ 1434. Das zweite Produkt von der Wirkung des Chlors auf Methylchlorür ist das Bichlormethylchlorür oder das sogenannte Chloroform. Es ist eine farblose Flüssigkeit von

einer Dichtigkeit von 1,491 bei 17°; es siedet bei 61°. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel C^2HCl^3, dies Aequivalent wird durch 4 Vol. Dampf repräsentirt. Mit einer alkoholischen Kalilauge bildet das Chloroform Chlorkalium und ameisensaures Kali:

$$C^2HCl^3 + 4KO = 3KCl + KO.\,C^2HO^3.$$

Die Darstellung dieses Körpers kann auf sehr verschiedene Weise ausgeführt werden, vorzüglich indem man eine Lösung von unterchlorigsaurem Kalk auf Alkohol oder Aceton wirken läßt. Es wird in Apotheken und chemischen Fabriken im Großen bereitet, seit man es statt des Aethers anwendet, um Kranke vor Operationen empfindungslos zu machen.

Auch bei der Zersetzung des Chloralhydrates, $C^4HCl^3O^2 + HO$ mittelst einer Kalilösung entsteht Chloroform:

$$C^4HCl^3O^2.\,HO + KO = C^2HCl^3 + KO.\,C^2HO^3.$$

Endlich entsteht noch Chloroform, wenn man chloressigsaure Salze mit überschüssigem Kalihydrat behandelt:

$$KO\cdot C^4Cl^3O^3 + KO.\,HO = 2(KO.\,CO^2) + C^2HCl^3.$$

Billig und leicht erhält man es auf folgende Weise: 35—40 Liter Wasser werden in einer Destillirblase auf 40° erwärmt und nur 5 Kil. Aetzkalk darin zertheilt; worauf man noch 10 Kil. käuflichen unterchlorigsauren Kalk und endlich 1½ Liter Alkohol von 0,85 hinzufügt. Man setzt dann den Helm auf und erhitzt zum Sieden. Sobald die Destillation beginnt, nimmt man das Feuer fort und läßt die Arbeit von selbst weiter gehn. Unter dem wässrigen Destillate sammelt sich am Boden eine schwere Flüssigkeit, die durch Destillation über Chlorcalcium gereinigt wird. Man erhält bei dieser Arbeit etwa 600 Gr. Chloroform.

§ 1435. Das Chloroform verliert bei der weiteren Einwirkung des Chlors unter dem Einflusse des direkten Sonnenlichtes sein letztes Aequivalent Wasserstoff und es bildet sich Trichlormethylchlorür, C^2Cl^4 oder Kohlenbichlorür. Dieser Chlorkohlenstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig; bei —23° erstarrt er zu einer weißen perlmutterglänzenden krystallinischen Masse; er siedet bei 78°. Seine Dichtigkeit ist als

Flüssigkeit 1,599, als Dampf 5,30; das Aequivalent C^2Cl^4 entspricht also 4 Vol. Dampf.

§ 1436. Wenn man ein ganz trocknes Gemenge von Sumpfgas und überschüssigem Chlorgas in einer verschlossenen Flasche den Sonnenstrahlen aussetzt, so verdichtet sich an den Wänden eine Flüssigkeit, die aus mehreren der eben genannten gechlorten Methylätherarten besteht, vorzüglich aus Chloroform C^2HCl und Kohlenbichlorür C^2Cl^4. Wahrscheinlich würde man bei Anwendung des in Fig. 659 dargestellten Apparates durch richtiges Zusammenströmen der beiden Gase Methylchlorür bilden; nur müßte das Sumpfgas dabei überschüssig vorhanden sein und das Gasgemenge nachher durch ein mit fester Kohlensäure abgekühltes Rohr hindurchstreichen, um den gasförmigen Aether zu verdichten. Indessen steht das fest, daß man aus Sumpfgas und Methylchlorür bei der Chloration (d. h. bei der Abscheidung gewisser Aequivalente von Wasserstoff durch Einführung eben so vieler Aequivalente von Chlor in eine Verbindung) dieselben Produkte erhält, und daß man deßhalb das Sumpfgas mit Recht als den Ausgangspunkt der Reihe betrachten kann. So haben wir:

Sumpfgas oder Methylwasserstoff.	C^2H^4	permanentes Gas.
Methylchlorür	C^2H^3Cl	bei möglichster Erkältung flüssig.
Monochlormethylchlorür	$C^2H^2Cl^2$	siedet bei 30,5°.
Bichlormethylchlorür od. Chloroform	C^2HCl^3	„ 61,0°.
Trichlormethylchlorür	C^2Cl^4	„ 78,0°.

§ 1437. Man kann nun aber sogar aus dem Trichlormethylchlorür oder dem Kohlenbichlorür, C^2Cl^4, das Chlor wieder abscheiden, durch Wasserstoff ersetzen und so die Verbindung durch alle Zwischenstufen hindurchführen, bis endlich das Sumpfgas wieder erzeugt ist. Um dies auszuführen braucht man nur in eine Flasche mit flachem Boden eine Auflösung von Kohlenbichlorür C^2Cl^4 in wässrigem Weingeist mit Kaliumamalgam zu bringen. Das entwickelte Gas geht zuerst durch zwei Uförmige Röhren, von denen die erste auf etwa 30° gehalten wird, während die zweite in einer Mischung aus Salz

und Eis steht; danach geht das Gas durch einen Kugelapparat mit Wasser und endlich gelangt es durch ein Ableitungsrohr unter eine mit Wasser gesperrte Glocke. In dem ersten U förmigen Rohr verdichtet sich hauptsächlich Bichlormethylchlorür, C^2HCl^3, im zweiten Monochlormethylchlorür, im Kugelapparat Methylchlorür, was man durch Sättigen des Wassers mit Chlorcalcium abscheiden kann; endlich erhält man unter der Glocke das Methylwasserstoffgas oder Sumpfgas.

Diese zurückführende Umwandlung ist bisher bei den entsprechenden Verbindungen der Aethylreihe nicht geglückt; sie würde dort noch ganz besonderes Interesse darbieten, wenn sie zur Entdeckung des Kohlenwasserstoffs C^4H^6 (Aethylwasserstoff) führen würde, der in dieser Reihe noch fehlt.

Bromoform, Jodoform und Sulfoform.

§ 1438. Brom liefert bei seiner Wirkung auf Alkohol eine dem Chloral entsprechende Verbindung, die sich mit Kalilösung zersetzt und Bromoform, C^2HBr^3, liefert.

Das Jodoform C^2HJ^3 erhält man, wenn Alkohol, der mit Jod gesättigt ist, mit Aetzkali oder kohlensaurem Alkali versetzt wird, bis sich die Flüssigkeit entfärbt, und darauf viel Wasser zugesetzt wird. Das Jodoform fällt dann in kleinen gelben krystallinischen Blättchen nieder. Es wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Durch Destillation von 1 Th. Jodoform mit 3 Th. Schwefelquecksilber erhält man Sulfoform C^2HS^3 als eine gelbe ölige Flüssigkeit.

Wirkung des Chlors auf Methyloxyd, C^2H^3O.

§ 1439. Methyloxyd wird von Chlor, selbst im zerstreuten Lichte, äußerst heftig zersetzt; so daß dieser Versuch sehr gefährlich wird, wenn er nicht mit größter Vorsicht angestellt wird; die heftigen Verpuffungen könnten sonst leicht den ganzen Apparat zerschmettern. Fig. 661 stellt einen geeigneten Apparat

bar, um das Produkt in etwas beträchtlicherMenge darzustellen. Das Methyloxyd wird aus dem Kolben **A** (Fig. 661) durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Th. Holzgeist mit 4 Th. concentrirter Schwefelsäure entwickelt; zur Reinigung leitet man es zuerst durch Wasser in der Waschflasche **B**, dann durch Kalilauge in der Waschflasche **C**, wo Kohlensäure und schweflige Säure zurückgehalten werden, endlich, um es zu trocknen, durch ein langes Rohr mit Chlorcalciumstücken (dies Rohr ist in der Figur nicht gezeichnet). Das Chlorgas wird aus dem Kolben **G** mittelst Mangansuperoxyd und Chlorwasserstoffsäure entwickelt. Es wird im Wasser der Flasche **F** gewaschen und durch concentrirte Schwefelsäure in der Flasche **E** getrocknet.

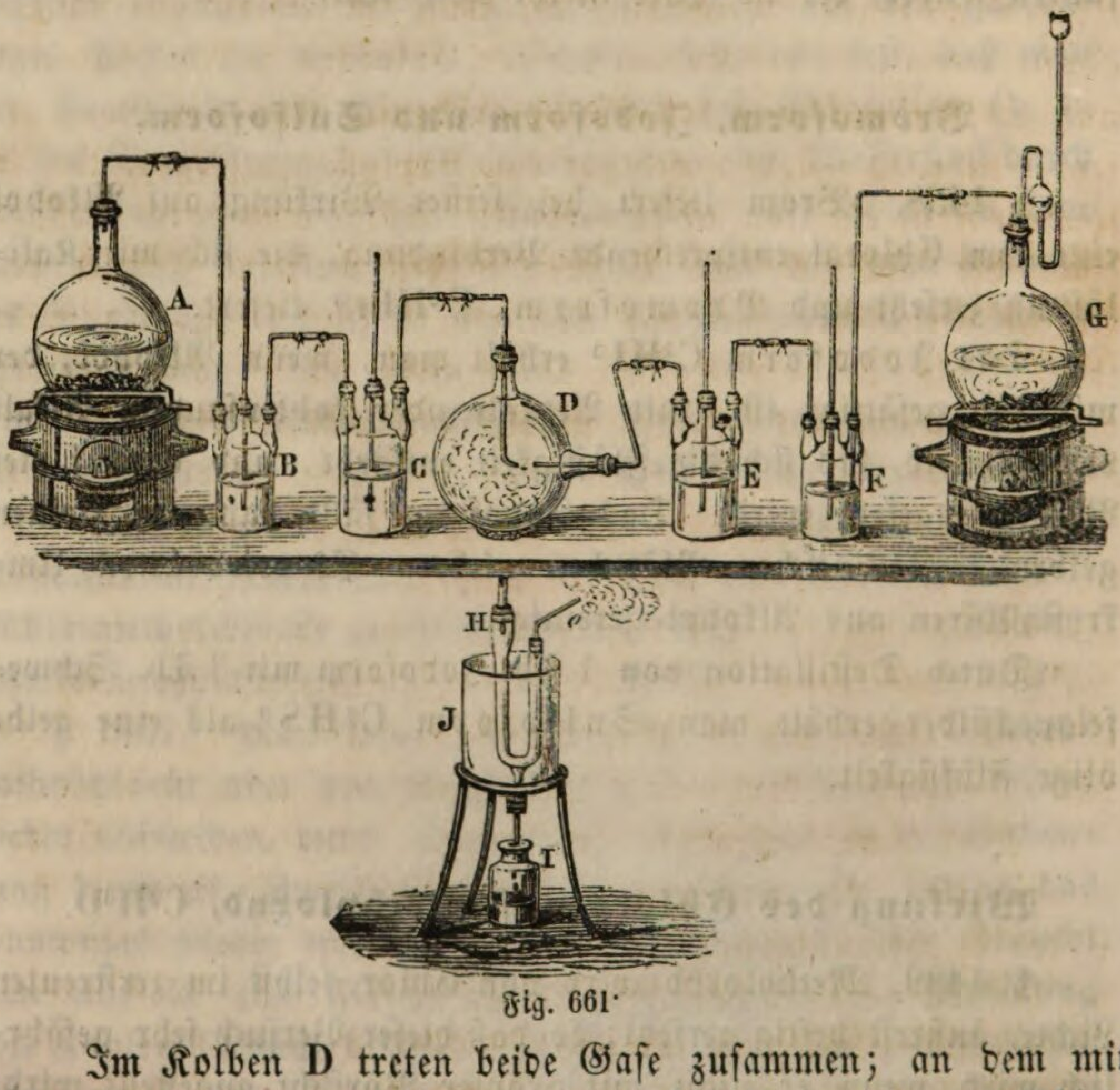


Fig. 661.

Im Kolben **D** treten beide Gase zusammen; an dem mit Eis gut erkälteten Verdichtungsrohr **H** befindet sich ein Ableitungsrohr für die überschüssigen Gase, die mit dem gebildeten Chlorwasserstoffgase durch die Mündung **O** in die Atmosphäre

entweichen. Die im Kolben D und im Kühlrohr H verdichtete Flüssigkeit sammelt sich in der Flasche J; diese Flasche darf mit dem Apparate nicht in fester Verbindung stehen, damit nicht bei etwa erfolgender Explosion das schon gebildete Produkt verloren geht.

Der Apparat muß zwar an einem hellen Orte aufgestellt sein, aber doch vor den direkten Sonnenstrahlen geschützt werden; bisweilen dauert es lange, ehe die Zersetzung beginnt, ist sie aber einmal eingeleitet, so geht sie dann auch kräftig fort. Die Entwickelung beider Gase muß dann mit großer Aufmerksamkeit geregelt werden, damit sie gerade in solcher Menge zutreten, daß sie sich gegenseitig sogleich zersetzen, sowie sie in den Kolben gelangen. Wenn eins der Gase im Ueberschusse sich anhäufte, wenn z. B. der Kolben sich von Chlorgas gefärbt zeigte und nun die Entwickelung des Methyloxydgases wieder in Gang gesetzt würde, so würde unfehlbar eine Explosion erfolgen. Um in solchem Falle ein Unglück zu verhüten, müßte man durch Oeffnen einer der Waschflaschen E oder F den weiterm Zutritt des Chlors verhindern und das Methyloxyd sehr langsam zutreten lassen, bis sich der Kolben D entfärbt hätte. Dann könnte man die gewöhnliche Gasentwickelung wieder in Gang setzen.

In der Flasche J erhält man eine sehr leicht bewegliche Flüssigkeit, von erstickendem und zu Thränen reizendem Geruche; an der Luft stößt sie saure Dämpfe aus, indem sich ihr Gas mit der Feuchtigkeit der Luft zersetzt. Ihre Dichtigkeit ist 1,315 bei 20°; sie siedet bei 105°. Von kaltem Wasser wird sie langsam zersetzt. Es ist Monochlormethyloxyd, C^2H^2ClO; das Aequivalent entspricht 2 Vol. Dampf, wie beim Methyloxyd.

Wird jenes Produkt der ferneren Wirkung des Chlors unterworfen, so wird noch 1 Aeq. Wasserstoff gegen 1 Aeq. Chlor ausgetauscht, und so entsteht das Bichlormethyloxyd; bei 20° ist dessen Dichtigkeit 1,606; es siedet bei 130°. Sein Aequivalent C^2HCl^2O entspricht 2 Vol. Dampf.

Bei weiterer Behandlung mit Chlorgas unter Mitwirkung des direkten Sonnenlichtes wird auch das letzte Aequivalent Wasserstoff durch 1 Aeq. Chlorgas ersetzt und Trichlorme=

thyloxyd gebildet; indessen zeigt dies Produkt nicht mehr denselben Verdichtungszustand wie die beiden vorhergehenden Körper und wie das Methyloxyd, C^2H^3O, denn sein Aequivalent entspricht nicht 2, sondern 4 Vol. Dampf. Entweder hat also eine Spaltung des ursprünglichen Moleculs Statt gefunden, oder eine solche Entfernung zwischen den einzelnen Molecülen, daß dieselbe Moleculargruppe jetzt einen doppelt so großen Raum einnimmt. Diese Aenderung in der Molecular-Anordnung giebt sich durch eine Unregelmäßigkeit im Siedepunkte zu erkennen; wir haben bis jetzt gesehen, daß der Siedepunkt steigt, wenn 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Chlor ersetzt wird. Dies trifft aber beim Trichlormethyloxyde, im Vergleich mit dem Bichlormethyloxyde nicht zu; denn das erstere siedet bei 100° und das letztere bei 130°.

Wirkung des Chlors auf Schwefelmethyl.

§ 1440. Das Schwefelmethyl wird vom Chlor leicht angegriffen; es verliert allmählig seinen Wasserstoff, der durch aequivalente Mengen von Chlor ersetzt wird. Das Endprodukt ist Trichlormethylsulfuret, C^2Cl^3S.

Wirkung des Chlors auf die Methyloxyd-Verbindungen.

§ 1441. Zahlreiche Methyloxyd-Verbindungen können durch Chloration ihren Wasserstoff mehr oder weniger vollständig gegen aequivalente Mengen von Chlor austauschen.

So entsteht aus dem oxalsauren Methyloxyde $C^2H^3O.\ C^2O^3$
oxalsaures Bichlormethyloxyd . . . . $C^2HCl^2O.\ C^2O^3$
oxalsaures Trichlormethyloxyd . . . . $C^2Cl^3O.\ C^2O^3$
Ebenso liefert das essigsaure Methyloxyd . $C^2H^3O.\ C^4H^3O^3$
essigsaures Bichlormethyloxyd . . . . $C^2HCl^2O.C^4H^3O^3$
essigsaures Trichlormethyloxyd . . . . $C^2Cl^3O.\ C^4H^3O^3$.

Wir haben schon früher bemerkt, daß das ameisensaure Aethyloxyd, $C^4H_5O.\ C^2HO^3$, dieselbe Elementarzusammensetzung

darbiete, wie das essigsaure Methyloxyd, $C^2H^3O. C^4H^3O^3$, obgleich diese beiden Verbindungen in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten höchst verschieden sind. Dieselbe Isomerie muß also zwischen den gechlorten Produkten aus beiden Reihen Statt finden; die Endprodukte der Chloration beider Körper sind aber nicht nur isomerisch, sondern identisch und nur der Abstammung nach verschieden. Wir sind schon einer analogen Thatsache begegnet: die holländische Flüssigkeit (Elaylchlorür) $C^4H^3Cl. HCl$ ist isomer mit dem Monochloraethylchlorür $C_4H^4Cl^2$; beide Substanzen sind aber sehr bestimmt verschieden durch ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften; beide geben aber bei der Chloration dasselbe Endprodukt C^4Cl^6.

Das ameisensaure Methyloxyd giebt mit Chlor
ameisensaures Bichlormethyloxyd . . $C^2HCl^2O. C^2HO^3$
chlorameisensaures Trichlormethyloxyd $C^2Cl^3O. C^2ClO^3$.

Dieser letzte Aether ist flüssig, er siedet bei 180° und ist isomerisch mit dem Chlorkohlenoxydgas, leitet man ihn dampfförmig durch ein über 300° erhitztes Rohr, so verwandelt er sich vollständig in dies Gas.

Wirkung des Chlors auf die Ameisensäure.

§ 1442. Man kennt keine gechlorte Ameisensäure; monohydratische Ameisensäure wird von Chlor in Kohlensäure und Chlorwasserstoffsäure verwandelt:

$$C^2HO^3. HO + 2Cl = 2HCl + 2CO^2.$$

Wie wir aber gesehen haben (§ 1431 und § 1432) kann die Ameisensäure, wenn sie mit Aethyloxyd oder Methyloxyd verbunden ist, ihren Wasserstoff gegen Chlor austauschen.

---

§ 1443. Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich, daß man die Verbindungen der Methylreihe als Produkte desselben Molecüls, C^2H^4, also des Sumpfgases betrachten kann, worin ein oder mehrere Aequivalente Wasserstoff durch eine entsprechende

Anzahl von Aequivalenten anderer Körper, wie Sauerstoff, Schwefel, Chlor, u. s. w. ersetzt oder substituirt ist. Um diese Entstehungsweise recht anschaulich zu machen, haben wir alle bekannten Produkte der Methylreihe in folgender Uebersicht zusammengestellt:

Uebersicht der vom Sumpfgase (Methylwasserstoff) C^2H^4 oder vom Methyloxyde C^2H^3O abstammenden Verbindungen.

Sumpfgas oder Methylwasserstoff . . C^2H^4 4 Vol.
Ausgangspunkt der ganzen Reihe.

Methyl-Verbindungen.

Methyloxyd . . .	C_2H_3O	2 Vol.
Methylsulfuret . .	C^2H^3S	2 „
Methylchlorür . .	C^2H^3Cl	4 „
Methylbromür . .	C^2H^3Br	4 „
Methyljodür . .	C^2H^3J	4 „
Methylcyanür . .	C^2H^3Cy	4 „
Methylsulfocyanür .	$C_2H_3CyS^2$	4 „

Methyl-Verbindungen, analog dem Alkohol.

Methyloxydhydrat oder Holzgeist .	$C_2H_3O.HO$	4 Vol.
Methylsulfhydrat	$C^2H^3S.HS$	4 „
Methylsulfoplumbat	$C^2H^3S.PbS$	
Methylsulfhydrargyrat	$C^2H_3S.HgS$	

Methyloxyd-Verbindungen mit Säuren.

Allgemeine Formel der neutralen Verbindungen ($\bar{A}$ bezeichnet die Säure)	$C^2H^3O.\bar{A}$	2 od. 4 Vol.
Zweifach borsaures Methyloxyd . .	$C_2H^3O.2BO$	
Drittel borsaures Methyloxyd . . .	$3C^2H^3O.BO_3$	4 „

Allgemeine Formel der von einbasischen Säuren $\bar{A}$ gebildeten Methylsäuren . $(C^2H^3O+HO).2\bar{A}$
Formel der von dreibasischen Säuren, wie (3HO. PO^5,) gebildeten Methylsäuren $(C^2H^3O+2HO).PO^5$.

Substitutionsprodukte des Methyloxydes, C^2H^3O.

1) Durch Oxydation.

Methyloxyd	C^2H^3O	2 Vol.
Methylal	$(2C^2H^3O.C^2H^2O^2)$	4 „
. . . .		
Ameisensäure wasserfreie . .	C^2HO^3	unbekannt
bleibt verbunden mit dem gebildeten Wasser und giebt Ameisensäurehydrat . . .	$C^2HO^3.HO$	4 Vol.
was aber dem Methylalkohol entspricht	$C^2H^3O.HO$	4 „

2) Durch Chloration.

Methyloxyd	C^2H^3O	2 Vol.
Monochlormethyloxyd . . .	C^2H^2ClO	2 „
Bichlormethyloxyd	C^2HCl^2O	2 „
Trichlormethyloxyd	C^2Cl^3O	4 „

Substitutionsprodukte des Methylsulfuretes, C^2H^3S.

Durch Chloration.

Methylsulfuret	C^2H^3S	2 Vol.
. . . .		
Trichlormethylsulfuret . . .	C^2Cl^3S	

Substitutionsprodukte des Sumpfgases C^2H^4 oder des Methylchlorürs, C^2H^3Cl.

Durch Chloration.

Sumpfgas od. Methylwasserstoff	C^2H^4	4 Vol.
Methylchlorür	C^2H^3Cl	4 „

Monochlormethylchlorür	$C^2H^2Cl^2$	4 Vol.
Bichlormethylchlorür od. Chloroform . . .	C^2HCl^3	4 „
Trichlormethylchlorür od. Kohlenbichlorür .	C^2Cl^4	4 „

Substitutionsprodukte des Methylalkohols, $C^2H^3O.HO$.

1) Durch Oxydation.

Methyloxydhydrat od. Holzgeist . .	$C^2H^3O.HO$	4 Vol.
. . . .		
Ameisensäurehydrat	$C^2HO^3.HO$	4 „

2) Durch Chloration.

Unbekannte Produkte.

Substitutionsprodukte des wasserhaltigen Methylalkohols, $C^2H^3O.HO+HO$.

Durch Chloration.

Ameisensäurehydrat . . . . $C^2HO^3.HO$
Durch überschüssiges Chlorgas wird die Ameisensäure durch Oxydation in Kohlensäure verwandelt.
Methyloxyd mit Wasser, ... C^2H^3O+2HO
giebt dieselben Produkte.

Substitutionsprodukte der Methyloxyd-Verbindungen.

Durch Chloration.

Aus oxalsaurem Methyloxyd	$C^2H^3O.C^2O_3$
oxalsaures Bichlormethyloxyd	$C^2HCl^2O.C^2O^3$
oxalsaures Trichlormethyloxyd	$C^2Cl^3O.C^2O^3$
Aus essigsaurem Methyloxyd	$C^2H^3O.C^4H^3O^3$
essigsaures Bichlormethyloxyd	$C^2HCl^2O.C^4H^3O^3$
chloressigsaures Trichlormethyloxyd . .	$C^2Cl^3O.C^4Cl^3O^3$
Aus ameisensaurem Methyloxyd	$C^2H^3O.C^2HO_3$
ameisensaures Bichlormethyloxyd . . .	$C^2HCl^2O.C^2HO^3$
chlorameisensaures Trichlormethyloxyd .	$C^2Cl^3O.C^2ClO^3$

§ 1444. Die Chemiker haben über die Constitution der Verbindungen der Methylreihe analoge Hypothesen aufgestellt, wie bei der Aethylreihe. Einige leiten die einfachen Methylverbindungen, wie C^2H^3O, C^2H^3S, C^2H^3Cl u. s. w. von einem Radicale C^2H^2, dem Methylen ab, welches mit 1 Aeq. HO das Monohydrat des Methylens $C^2H^2.HO$, also Methyloxyd, mit 2 Aeq. das Bihydrat des Methylens, $C^2H^2.2HO$, also Holzalkohol, bilden sollte; ähnlich gäbe es mit 1 Aeq. HCl das Chlorhydrat das Methylens, $C^2H^2.HCl$, also Methylchlorür; und mit 1 Aeq. HS das Sulfhydrat des Methylens $C^2H^2.HS$, also Methylsulfuret. Dies Radical C^2H^2, welches mit HO Methyläther, mit HCl Methylchlorür liefern sollte, ist aber noch völlig unbekannt; dieser Forderung muß aber das angenommene Radical der Reihe genügen. Uebrigens ist die Analogie zwischen der Aethyl- und Methylreihe so groß, daß man ihnen nothwendig auch eine analoge Constitution zuschreiben muß. Wir haben nun oben (§ 1401) klar bewiesen, daß man den Kohlenwasserstoff C^4H^4, das Elayl oder Aetheren, nicht als ein in den Aethylverbindungen präexistirendes Radical betrachten kann.

Andere Chemiker betachten den Methylaether C^2H^3O als das Oxyd eines Radicals C^2H^3, des Methyls, als dessen Chlorür sich dann das Methylchlorür darstellt. Man kennt das Methyl eben so wenig als das Aethyl und das Methylen. (Wie schon beim Aethyl erwähnt ist, heben neuere Entdeckungen diesen Einwand in Betreff des Aethyls und des Methyls. B.) Wir sehen keinen Vortheil darin, diese unbekannten hypothetischen Radicale anzunehmen, vorzüglich in Betreff der Methylreihe, die sich mit so großer Leichtigkeit durch Substitution von dem vollkommen bekannten Kohlenwasserstoffe C^2H^4 dem Sumpfgase, ableiten läßt. Wir haben gezeigt (§ 1436), daß höchst wahrscheinlich bei passenden Verhältnissen von Chlor und Sumpfgas Methylchlorür gebildet wird. Dieses zersetzt sich mit Kalilösung und giebt Holzgeist, aus dem sich dann die ganze Methylreihe ableiten läßt.

Ueber einige im Pflanzenreiche vorkommende Säuren.

§ 1445. Wir werden in diesem Abschnitte einige Säuren beschreiben, die man im Safte der ganzen Pflanze oder eines Pflanzentheils fertig gebildet findet, und die man bis jetzt noch keiner Verbindungsreihe von ähnlicher Constitution hat anreihen können, wie dies bei der Essigsäure und Ameisensäure geschehen konnte.

Oxalsäure, $C^2O^3.HO$.

§ 1446. Eine der wichtigsten unter diesen Säuren ist die Oxalsäure, deren Eigenschaften wir bereits (§ 259) bei den Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff beschrieben haben, weil sie in ihren wasserfreien Salzen sich als eine solche Verbindung C^2O^3 darstellt. Die Oxalsäure erscheint sehr häufig im Pflanzenreiche; manche Pflanzensäfte, wie der von Sauerklee (Oxalis Acetosella), Sauerampfer (Rumex Acetosa u. Acetosella), verdanken der Oxalsäure ihren sauren Geschmack; früher wurde sogar die Oxalsäure nur aus diesen Säften, vorzüglich auf dem Schwarzwalde gewonnen; zu diesem Zwecke preßte man die zerquetschten Pflanzen aus, weichte den Rückstand in Wasser ein und preßte noch einmal aus. Der Saft wurde mit Thon geklärt und zur Krystallisation abgedampft; so erhält man zweifach und vierfach oxalsaures Kali krystallisirt, was im Handel den Namen Kleesalz führt. Um die Oxalsäure daraus abzuscheiden, fällt man die Lösung des Salzes mit essigsaurem Bleioxyd; aus dem niedergefallenen oxalsauren Bleioxyd scheidet man durch Zersetzung mit der passenden Menge von Schwefelsäure die Oxalsäure ab; die Lösung giebt nach dem Verdunsten krystallisirte Oxalsäure, $C^2O^3.HO+2HO$.

Die größte Menge der jetzt verbrauchten Oxalsäure ist durch Behandlung des Zuckers mit Salpetersäure erhalten (§ 259).

Aepfelsäure, $C^8H^4O^8.2HO$.

§ 1447. Die Aepfelsäure gehört zu den verbreitetsten Säuren

des Pflanzenreiches; sie findet sich dort theils frei, theils gebunden an Kali, Kalk, Magnesia oder auch an einige organische Basen; die freie Aepfelsäure ertheilt vielen unreifen Früchten ihren sauren Geschmack. Zu ihrer Darstellung wählt man gewöhnlich nicht ganz reife Vogelbeeren (Sorbus aucuparia); diese werden zerquetscht und ausgepreßt. Der Saft wird mit Eiweiß geklärt und nach kurzem Sieden filtrirt; darauf mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, wodurch krystallinisches äpfelsaures Bleioxyd gefällt wird; dieses ist aber stets durch eine geringe Menge beigemengter anderer organischer Substanzen verunreinigt. Das äpfelsaure Bleioxyd ist in kaltem Wasser fast unlöslich, aber leicht löslich in siedendem Wasser. Das unreine Bleisalz wird mit Wasser ausgekocht und rasch filtrirt; beim Erkalten krystallisirt das äpfelsaure Bleioxyd in kleinen Krystallblättchen. Der Rückstand wird wiederholt mit der Mutterlauge von den Krystallen gekocht, bis sich nach dem Erkalten keine Krystalle mehr abscheiden. Die früheren Beimengungen bleiben mit Bleioxyd verbunden im Rückstande.

Meistens zersetzt man das äpfelsaure Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff (§ 1207). Die so erhaltene Lösung von unreiner Aepfelsäure erhitzt man kurze Zeit zum Sieden, um das absorbirte Schwefelwasserstoffgas abzuscheiden; nach dem Erkalten neutralisirt man die eine Hälfte der Lösung genau mit Ammoniak und gießt darauf die zurückbehaltene andere Hälfte der Lösung von freier Säure hinzu; man erhält so eine Lösung von sogenanntem zweifach äpfelsaurem Ammoniak, die man nun krystallisiren läßt. Da dies Salz sehr leicht krystallisirbar ist, so reinigt man es durch Umkrystallisiren. Falls das äpfelsaure Bleioxyd, wie dies häufig der Fall ist, weinsaures und citronensaures Bleioxyd enthielt, so findet sich in der ersten Krystallisation des Ammoniaksalzes das saure weinsaure Ammoniak, die folgende Krystallisation giebt reines äpfelsaures Salz und das citronensaure Salz bleibt in der Mutterlauge. Aus dem äpfelsauren Ammoniak wird äpfelsaures Bleioxyd dargestellt und dieses durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die bis zur Syrupsdicke verdunstete Lösung wird unter die Luftpumpe

gebracht, wo endlich Aepfelsäurehydrat in farblosen Krystallen anschießt. Diese Krystalle $C^8H^4O^8 . 2HO$ sind an der Luft zerfließlich und können ihr Wasser nicht abgeben ohne zersetzt zu werden.

Die Aepfelsäure ist eine kräftige Säure; die Anzahl ihrer Salze mit den Basen wird noch dadurch vermehrt, daß sie meistens mit derselben Basis zweierlei Salze bildet, die, abgesehn vom Krystallwasser, die Formel haben:

$$2KO . C^8H^4O^8,$$

$$(KO + HO) . C^8H^4O^8;$$

die Aepfelsäure gehört also, wie schon oben (§ 1225) gesagt wurde, zu den 2basischen Säuren.

Die äpfelsauren Alkalien sind sehr leicht löslich und zerfließlich; ebenso das neutrale äpfelsaure Ammoniak $2NH^4O . C^8H^4O^8$; dagegen ist das saure äpfelsaure Ammoniak $(NH^4O + HO) . C^8H^4O^8$ sehr leicht krystallisirbar; neutraler äpfelsaurer Kalk, $2CaO . C^8H^4O^8$, fällt als ein schwer lösliches krystallinisches Pulver aus siedenden Lösungen; saurer äpfelsaurer Kalk bildet mit 6 Aeq. Krystallwasser große, leicht in kochendem, schwer in kaltem Wasser lösliche Krystalle, $(CaO . HO) + C^8H^4O^8$. Aepfelsaures Bleioxyd bildet bei der Fällung anfangs einen käsig flockigen Niederschlag, der sich beim Stehen unter der Flüssigkeit in glänzende Krystallnadeln, $2PbO . C^8H^4O^8 + 3HO$, verwandelt.

§ 1448. Die krystallisirte Aepfelsäure schmilzt bei 83°; wird sie einige Zeit auf 175° erhitzt, so entstehen zwei neue unter einander isomerische Säuren, Maleinsäure und Paramaleinsäure; beide haben die Formel $C^4HO^3 . HO$; bei dieser Umwandlung entweicht aus der Aepfelsäure nur Wasser. Wird die Aepfelsäure aber rasch auf 200° erhitzt, so destillirt Maleinsäure mit sehr wenig Paramaleinsäure über, die bei dieser Temperatur nur in sehr geringer Menge entsteht. Die überdestillirte Maleinsäure erstarrt im Halse der Retorte und in der Vorlage zu großen Krystallen; sie ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich; ihre Lösung wird von Kalkwasser nicht getrübt; Barytwasser giebt einen weißen blättrig krystallinischen

Niederschlag; von demselben Ansehn ist der Niederschlag mit essigsaurem Bleioxyd.

Maleinsaures Kali und Natron sind leicht krystallisirbar. Die allgemeine Formel der getrockneten maleinsauren Salze ist $KO.\ C^4HO^3$; die Säure ist also einbasisch. Sie kommt auch natürlich in Pflanzen vor, vorzüglich im Schachtelhalm (Equisetum fluviatile), woher sie auch den Namen: Equisetsäure erhalten hat.

Wenn man Aepfelsäure längere Zeit nur auf 150° erhitzt, so bildet sich vorzugsweise Paramaleinsäure. Sie schmilzt erst bei 200° und sublimirt bei höherer Temperatur; auch durch ihre Schwerlöslichkeit ist sie ausgezeichnet; denn 1 Th. Säure fordert 200 Th. Wasser zur Lösung. Sehr merkwürdig ist wegen seiner Schwerlöslichkeit das paramaleinsaure Silberoxyd. Mit Kali, Natron und Ammoniak giebt sie leicht krystallisirbare Salze. Beim Sieden mit Salpetersäure wird sie nicht zersetzt. Die allgemeine Formel der getrockneten paramaleinsauren Salze ist $KO.\ C^4HO^3$ und die der krystallisirten Paramaleinsäure $C^4HO^3.\ HO$.

Maleinsäure geht durch längeres Erhitzen bei 150° in Paramaleinsäure über. Selbst die maleinsauren Salze gehen in paramaleinsaure Salze über, wenn sie auf 250—300° erhitzt werden. Die Paramaleinsäure findet sich auch natürlich gebildet in verschiedenen Pflanzen, wie im Erdrauch (Fumaria officinalis) und im isländischen Moos (Cetraria islandica).

Citronensäure, $C^{12}H^5O^{11}.\ 3HO + 2HO$.

§ 1449. Die Citronensäure findet sich im Safte zahlreicher saurer Früchte, vorzüglich in den Citronen, aber auch in den Stachelbeeren, Johannisbeeren und Gichtbeeren (Ribes Grossularia, R. rubrum, R. nigrum,) den Kronsbeeren und Moosbeeren (Vaccinium Vitis idaea und V. Oxycoccos), in den Berberitzen (Berberis vulgaris) u. e. a. ist sie sehr reichlich vorhanden. Den ausgepreßten Citronensaft läßt man einige Zeit stehen, wo er dann in freiwillige Gährung übergeht und schleimige Stoffe abscheidet; man sättigt die Flüssigkeit mit

geschlemmter Kreide, die in kleinen Portionen unter beständigem Umrühren zugesetzt wird, um keinen Ueberschuß zuzusetzen, worauf die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt wird. Der in der Hitze unlösliche citronensaure Kalk wird rasch abgeschieden und mit kochendem Wasser abgewaschen, worauf man ihn mit Schwefelsäure in geringem Ueberschusse zersetzt; die vom schwefelsaurem Kalk abfiltrirte Lösung wird mit großer Vorsicht abgedampft, bis sich an der Oberfläche eine Krystallhaut bildet und zur Krystallisation hingestellt. Die Citronensäure scheidet sich in großen Krystallen ab, deren Ausbildung durch Anwesenheit von etwas freier Schwefelsäure befördert wird. Diese Säure ist in Wasser sehr leicht löslich; denn sie bedarf nur ihr halbes Gewicht kochendes Wasser und ¾ ihres Gewichtes von kaltem Wasser zur Lösung. Die wässrige Lösung verschimmelt sehr bald.

Die bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirte Säure hat die Formel $C^{12}H^5O^{11}.3HO + 2HO$; bei 100° getrocknet ist sie $C^{12}H^5O^{11}.3HO$; die jetzt noch zurückgehaltenen 3 Aeq. Wasser lassen sich nur durch Basen, aber nicht durch Trocknen abscheiden. Das citronensaure Silberoxyd ist $3AgO.C^{12}H^5O^{11}$ und man kennt auch das citronensaure Methyloxyd $3(C^2H^3O).C^{12}H^5O^{11}$.

Die citronensauren Alkalien sind leicht löslich, die meisten anderen citronensauren Salze sind in Wasser schwer löslich, aber leicht löslich in freier Citronensäure.

Aus dem Safte unserer Stachelbeeren kann man bis 1% krystallisirte Citronensäure erhalten: man läßt diesen Saft mit Bierhefe gähren; nachdem man den Alkohol durch Destillation entfernt hat, wird der Rückstand mit Kreide gesättigt und der citronensaure Kalk abgeschieden.

§ 1450. Die Citronensäure wird beim Erhitzen zersetzt; zuerst entweicht Kohlensäure, Kohlenoxydgas und Aceton; bei höherer Temperatur geht ein ölartiger Körper über. Wenn man mit Erhitzen aufhört, sobald dieses Oel erscheint, so enthält der Rückstand in der Retorte nur noch sehr wenig unveränderte Citronensäure, sondern fast nur eine besondere Säure, die Aconitsäure genannt ist, weil sie im Safte des Eisen=

hutes (Aconitum Napellus) natürlich vorkommt. Diese Säure hat dieselbe Zusammensetzung, wie die Malein- und die Paramaleinsäure, nämlich $C^4HO^3 . HO$; auch in ihren Eigenschaften ist sie der Maleinsäure sehr ähnlich; aber in ihrem chemischen Verhalten scheint sie doch davon verschieden zu sein.

Die Aconitsäure schmilzt bei 140°; wird sie auf 160° erhitzt, so gehen ölige Tropfen über, die beim Erkalten krystallinisch erstarren. Natürlich erhält man bei der Destillation der Citronensäure dasselbe Produkt. Das Destillat wird durch Umkrystallisiren aus Wasser und nachher aus Alkohol oder Aether gereinigt. Diese Säure ist Pyraconitsäure oder auch Itaconsäure genannt; ihre Krystalle entsprechen der Formel $C^5H^2O^3 . HO$; das itaconsaure Silberoxyd ist $AgO . C^5H^2O^3$.

Wird die Itaconsäure einer neuen Destillation unterworfen, so erstarren die übergehenden Oeltröpfchen nicht mehr krystallinisch, sondern sie bleiben flüssig und bestehen nun aus einer neuen Säure, Citraconsäure. Man erhält sie auch durch wiederholte Destillation des rohen Destillates der Citronensäure im Oelbade, wo man dann das über 200° Uebergehende getrennt für sich auffängt. Man erhält so eine dünnflüssige farblose Säure, die bei 212° siedet; ihre Dichtigkeit ist 1,247. Ihre Formel ist $C^5H^2O^3$, also isomerisch mit wasserfreier Itaconsäure. An feuchter Luft zieht sie langsam Wasser an und krystallisirt. Diese mit basischem Wasser krystallisirte Citraconsäure $C^5H^2O^3 . HO$ schmilzt bei 80°, während die isomerische Itaconsäure erst bei 160° schmilzt; auch die isomerischen Salze beider Säuren zeigen verschiedene Eigenschaften. Bei der Destillation giebt die wasserhaltige Citraconsäure wasserfreie Säure.

Weinsäure, $C^8H^4O^{10} . 2HO$.

§ 1451. Die Weinsäure gehört zu den wichtigsten organischen Säuren; sie ist in vielen Früchten enthalten; z. B. in den Trauben, Maulbeeren, Ananas u. v. a. Sie wird im Großen stets aus den Weintrauben gewonnen, in deren Safte sie als saures weinsaures Kali und als weinsaurer Kalk gelöst

vorhanden ist. Das Kalksalz, was in reinem Wasser sehr schwer löslich ist, wird durch das saure Kalisalz gelöst erhalten. Wenn der Traubensaft zum Behufe der Weinbereitung der Gährung unterworfen und dadurch alkohol-haltig geworden ist, so scheiden sich die beiden weinsauren Salze langsam ab, weil sie in einer alkoholischen Flüssigkeit unlöslich sind; sie setzen sich als eine krystallinische Kruste an die Wände der Weinfässer ab.

Dieser Absatz, der sogenannte Weinstein, ist je nach der Art des Weins, heller grauweiß oder dunkler röthlichbraun. Dieser rohe Weinstein, der noch viele fremde Beimengungen enthält, wird gepulvert und mehrere Stunden lang mit Wasser gekocht; nach dem Erkalten und mehrtägigem Stehen hat sich an die Wände des Behälters eine feste Krystallrinde abgesetzt, über welcher ein Absatz von allerlei Unreinigkeiten schwimmt. Die Krystalle werden nochmals in siedendem Wasser gelöst und mit Thon und Thierkohle entfärbt. Aus der siedend heiß filtrirten Lösung krystallisirt beim Erkalten rein weißes saures weinsaures Kali, der cremor tartari oder gereinigter Weinstein des Handels.

Um aus dem gereinigten Weinstein die Weinsäure darzustellen löst man ihn in seiner 10fachen Gewichtsmenge von siedendem Wasser und setzt allmählig so lange geschlemmte Kreide zu, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt; der Kalk der Kreide bildet mit der einen Hälfte der Weinsäure im Weinstein unlöslichen weinsauren Kalk, die andere Hälfte der Weinsäure bleibt mit dem Kali verbunden zu löslichem neutralen weinsauren Kali. Darauf setzt man noch so lange eine Lösung von Chlorcalcium zu, bis sich kein Niederschlag mehr bildet; so wird alle Weinsäure als weinsaurer Kalk abgeschieden. Der vereinigte durch beide Fällungen erhaltene weinsaure Kalk wird mit Schwefelsäure, die mit ihrem 3—4fachen Gewichte Wasser verdünnt ist, zersetzt; auf 100 Th. gereinigten Weinstein nimmt man gewöhnlich 52 Th. concentrirte Schwefelsäure, was allerdings etwas mehr als zur Zersetzung des weinsauren Kalks nöthig ist. Der schwefelsaure Kalk wird abfiltrirt und die saure Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz verdampft; man läßt sie

an einem etwas warmen Orte stehen, damit sie nicht zu klebrig wird; sie liefert dann große Krystalle von Weinsäure, die gewöhnlich noch einmal umkrystallisirt werden. Diese Säure wird im Großen für den Bedarf der Färbereien dargestellt.

Die in Wasser gelöste Weinsäure dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts, und zwar ist ihr specifisches Drehungsvermögen um so größer, je bedeutender in der Lösung das Verhältniß des Wassers und je höher die Temperatur ist. Ihr Dispersionsvermögen in Betreff der Polarisationsebenen verschiedener einfacher Strahlen ist Gesetzen unterworfen, die ihr ganz eigenthümlich sind, wodurch sie sich von allen bekannten Stoffen unterscheidet. Diese Gesetze werden andere, ohne aber ihre Eigenthümlichkeit zu verlieren, wenn die Säure in Alkohol oder in Holzgeist gelöst ist; sobald sich aber die Weinsäure mit alkalischen Basen oder mit Borsäure in Verbindung befindet, so verschwinden jene Eigenthümlichkeiten vollständig und die Erscheinungen nehmen den gewöhnlichen Charakter an, wie es allen mit Drehungsvermögen begabten Körpern zukommt.

Die Weinsäure bildet oft sehr große Krystalle, die meistens sehr scharf ausgebildet sind; ihre Dichtigkeit ist 1,75. Sie fordert ihr gleiches Gewicht kaltes Wasser und ihr halbes Gewicht kochendes Wasser zur Lösung. Alkohol löst sie schwieriger auf. Die Zusammensetzung der krystallisirten Weinsäure entspricht der Formel $C^8H^6O^{12}$ oder $C^8H^4O^{10}.2HO$. Diese 2 Aeq. Wasser lassen sich nicht durch Trocknen in der Wärme austreiben, ohne daß die Säure selbst dabei wesentlich verändert wird; in den wasserfreien Salzen sind sie aber durch 2 Aeq. Basis ersetzt. Dieselbe Basis bildet meistens zweierlei Salze mit der Weinsäure, eins nach der Formel $2KO.C^8H^4O^{10}$, gewöhnlich als das neutrale Salz bezeichnet, und das zweite nach der Formel $(RO+HO).C^8H^4O^{10}$, welches meistens ein saures Salz genannt wird.

Indessen müssen beide Arten von Salzen ihrer Constitution nach als neutrale angesehen werden, weil in beiden Fällen 2 Aeq. Basis mit der Säure verbunden sind; nur ist im einem Falle das 1 Aeq. Basis, nämlich das Wasser so schwach basisch,

daß es die Reaction der Säure gegen Pflanzenfarben und den sauren Geschmack nicht aufzuheben vermag.

Die Weinsäure läßt sich nach ihrer Zusammensetzung als bestehend aus 1 Aeq. Essigsäure und 2 Aeq. Oxalsäure betrachten; es ist nämlich:

$$C^8H^4O^{10}.\ 2HO = C^4H^3O^3.\ HO + 2(C^2O^3.\ HO).$$

In der That zersetzt sie sich auch auf diese Weise, wenn sie mit überschüssigem Alkali auf 200° erhitzt wird.

Die Weinsäure ist eine sehr kräftige Säure; sie löst mehrere Metalle, namentlich Zink und Eisen unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf. Von mehreren leicht reducirbaren Superoxyden wird sie zersetzt; so zerfällt sie mit Bleisuperoxyd beim Sieden in Wasser, in Kohlensäure und Ameisensäure. Beim Erkalten setzen sich aus der Flüssigkeit sehr reine Krystalle von ameisensaurem Bleioxyd ab.

Aus den Lösungen der leicht löslichen neutralen weinsauren Salze scheidet sich auf Zusatz von Säure meistens ein schwerlösliches saures Salz aus; die unlöslichen neutralen weinsauren Salze lösen sich dagegen in überschüssiger Säure auf.

§ 1452. Kali bildet 2 weinsaure Salze: das neutrale weinsaure Kali $2KO.\ C^8H^4O^{10} + 2HO$; es löst sich in seinem gleichen Gewichte Wasser; beim Erwärmen verliert es sein Krystallwasser; dann das sogenannte saure weinsaure Kali $(KO + HO).\ C^8H^4O^{10}$, der Weinstein. Dies Salz fordert 18 Th. siedendes und mehr als 200 Th. kaltes Wasser zur Lösung; in Alkohol von 0,85 ist es fast unlöslich. Seine Krystalle sind hart und undurchsichtig. Beim Erhitzen wird es zersetzt und giebt ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle, den schwarzen Fluß (§ 438).

Das saure weinsaure Kali bildet mit der Borsäure eine Verbindung, die in Frankreich cremor tartari solubilis genannt wird; man bereitet sie gewöhnlich, indem man 47½ Th. gereinigten Weinstein nebst 13½ Th. krystallisirter Borsäure in siedendem Wasser löst. Nach dem Verdunsten bleibt eine nicht krystallinische weiße Masse zurück, die sich nicht in Alkohol, aber

wohl in 1½ Th. kaltem Wasser oder in ½ Th. siedendem Wasser löst. Diese Substanz hat bei 100° getrocknet die Formel:

$$KO. (C^8H^4O^{10}. BO^3).$$

Bei 285° verliert sie 2 Aequivalent Wasser und wird KO. ($C^8H^2O^8$. BO^3); die organische Verbindung, die dann darin enthalten ist, zeigt nicht mehr die Zusammensetzung der wasserfreien Weinsäure; nichts destoweniger erzeugt sich nach der Auflösung in heißem Wasser die ursprüngliche Substanz wieder.

Auch mit Natron bildet die Weinsäure zwei Salze: 2NaO. $C^8H^4O^{10} + 4HO$, welches unter der Luftpumpe sein Wasser verliert, und (NaO + HO). $C^8H^4O^{10}$.

Die Salze mit Ammoniumoxyd sind: 2(NH^4O). $C^8H^4O^{10}$ + HO und (NH^4O + HO). $C^8H^4O^{10}$, was in Wasser schwer löslich ist.

Von den beiden Kalksalzen ist das neutrale 2CaO. $C^8H^4O^{10} + 8HO$ fast unlöslich in kaltem Wasser und kommt oft im rohen Weinstein in schönen Krystallen vor; das saure Salz ist (CaO + HO). $C^8H^4O^{10}$.

Wenn man den gereinigten Weinstein mit kohlensaurem Natron sättigt und krystallisiren läßt, so erhält man weinsaures Natron-Kali (KO + NaO). $C^8H^4O^{10} + 8HO$, das Seignettesalz, was als Arzneimittel Anwendung findet. Man bereitet es gewöhnlich, indem man 1 Th. krystallisirtes kohlensaures Natron und 1½ Th. gereinigten Weinstein in kochendem Wasser löst; dies Salz bildet große prismatische Krystalle.

Die wässrigen Lösungen aller weinsauren Salze besitzen das Drehungsvermögen nach rechts; aber die Lösung des weinsauren Kalks in Chlorwasserstoffsäure dreht nach links.

Weinsaures Antimonoxyd-Kali,

$$(KO + Sb^2O^3). C^8H^4O^{10} + 2HO.$$

§ 1453. Der sogenannte Brechweinstein, eines unserer werthvollsten Arzneimittel, ist weinsaures Antimonoxyd-Kali. Man bereitet es, indem man gleiche Theile Antimonoxyd und gereinigten Weinstein mit 5—6 Th. Wasser sieden läßt. Statt

des Antimonoxydes kann man auch das sogenannte vitrum Antimonii, oder auch das Antimon-Oxychlorür (Algarothpulver) oder das basisch schwefelsaure Antimonoxyd anwenden. Aus der heiß filtrirten Lösung setzen sich beim Erkalten farblose Krystalle von Brechweinstein ab, die sich in 2 Th. siedendem Wasser und in 14 Th. kaltem Wasser lösen. Ihre Formel ist $(KO + Sb^2O^3) . C^8H^4O^{10} + 2HO$. Auf 100° erhitzt verlieren sie 2 Aeq. Krystallwasser; wenn man dann auf 228° erhitzt, so verlieren sie noch 2 Aeq. und im zurückbleibenden Produkte $(KO + Sb^2O^3) . C^8H^2O^8$ findet sich die Gruppe der wasserfreien Weinsäure nicht mehr; dennoch erzeugt sich nach dem Wiederlösen in Wasser und nach der Krystallisation das ursprüngliche Salz wieder.

Starke Säuren zersetzen die Lösungen des Brechweinsteins, indem sich saures weinsaures Kali und ein basisches Antimonoxydsalz abscheidet. Alkalien und alkalische Erden zersetzen es gleichfalls; oft entsteht aber der Niederschlag erst nach einiger Zeit, wie z. B. bei Kali und Natron. Wendet man diese Basen im Ueberschuß an, so entsteht gar kein Niederschlag, weil dann das ausgeschiedene Antimonoxyd im überschüssigen Kali gelöst bleibt. Ammoniak und Kalkwasser geben gleich einen Niederschlag.

Schwefelwasserstoff zersetzt die Brechweinsteinlösung ebenfalls; es bildet sich ein orangegelber Niederschlag von Schwefelantimon. In der Hitze zersetzt sich der Brechweinstein; in verschlossenen Gefäßen geglüht giebt er einen Rückstand von Antimonkalium (§ 1017); im Marsh'schen Apparate erzeugt er sehr reichliche Antimonflecken (§ 1016).

Wenn man 9 Th. Brechweinstein und 4 Th. Weinsäure in siedendem Wasser löst, die Lösung bei gelinder Wärme abdampft und endlich der freiwilligen Verdunstung überläßt, so scheiden sich zuerst Krystalle von Brechweinstein aus, danach krystallisirt eine in Wasser sehr leicht lösliche an der Luft verwitternde Verbindung $(KO + Sb^2O^3) . 2C^8H^4O^{10} + 7HO$, deren Formel der allgemeinen Formel der weinsauren Salze entspricht, wenn wir 2 Aeq. Wasser als basisches betrachten. Auch mit 3 Aeq. saurem weinsaurem Kali kann sich der Brech-

weinstein verbinden; diese Verbindung bildet sich, wenn man 10 Th. Brechweinstein und 15 Th. gereinigten Weinstein zusammen in Wasser löst.

Mit salpetersaurem Silberoxyd oder essigsaurem Bleioxyd erhält man in Lösungen von Brechweinstein Niederschläge, die dem letzteren analog zusammengesetzt sind, aber anstatt des Kali's Silberoxyd oder Bleioxyd enthalten. Die Formeln dieser Verbindungen sind: $(AgO + Sb^2O^3). C^8H^4N^{10}$, $(PbO + Sb^2O^3). C^8H^4O^{10}$, u. s. w.; sie verlieren bei hoher Temperatur 2 Aeq. Wasser.

Umwandlungen der Weinsäure beim Erhitzen.

§ 1454. Wenn Weinsäure im Oelbade rasch auf 170° erhitzt wird, so schmilzt die Säure ohne Wasser zu verlieren, ihre Constitution wird aber dabei wesentlich verändert; denn nach der Wiederauflösung in Wasser und Verbindung mit Basen zeigen die Salze in ihren Formen und in ihrer Löslichkeit wesentliche Verschiedenheiten von den gewöhnlichen weinsauren Salzen. Die so verwandelte Weinsäure hat den Namen Metaweinsäure erhalten. Das saure metaweinsaure Ammoniumoxyd, $(NH^4O + HO). C^8H^4O^{10}$ ist viel leichter löslich in Wasser, als das entsprechende weinsaure Salz; es krystallisirt in ganz anderer Form und wird von Chlorcalcium nicht gefällt, während das gewöhnliche Salz allerdings gefällt wird. Durch Kochen mit Wasser geht das saure metaweinsaure Kali in gewöhnliches saures weinsaures Kali über.

Erhält man aber die geschmolzene Weinsäure lange auf 170° so erleidet sie eine weitere Umwandlung in eine andere isomerische Modification, die Isoweinsäure. Der isoweinsaure Kalk hat die Formel $(CaO + HO). C^8H^4O^{10}$; er ist in kaltem Wasser leicht löslich und verhält sich ganz neutral gegen Lakmus; beim Sieden wird die Lösung sauer und setzt Krystalle von neutralem metaweinsaurem Kalk ab. Das isoweinsaure Ammoniumoxyd ist ein zerfließliches Salz, welches in der Wärme leicht in saures metaweinsaures Salz übergeht.

Erhitzt man Weinsäure rasch auf 180°, so schmilzt sie zuerst, bläht sich auf, verliert dann 12% Wasser und wird dann wieder fest. Die Zusammensetzung der Rückstände ist dann $C^8H^4O^{10}$; also die der wasserfreien Weinsäure. Sie ist unlöslich in Wasser, so daß man leicht die etwa noch unverändert beigemengte Säure auswaschen kann. Auch in Alkohol und Aether ist sie unlöslich; in Berührung mit kaltem Wasser geht sie nach und nach wieder in die vorhergehenden Modificationen der Weinsäure zurück; in kochendem Wasser und in Berührung mit Basen erfolgt diese Umwandlung sehr rasch.

§ 1455. Wird die Weinsäure bis zur Destillation erhitzt, so erleidet sie eine Zersetzung, aus der zwei neue sogenannte Brenzsäuren hervorgehen; nämlich Brenztraubensäure und Brenzweinsäure.

Die Brenztraubensäure entsteht hauptsächlich, wenn die Weinsäure rasch bei 220° destillirt wird. Durch nochmalige Destillation des Produktes erhält man eine saure Flüssigkeit, die Brenztraubensäure und Essigsäure enthält. Man sättigt sie mit kohlensaurem Bleioxyd; das essigsaure Bleioxyd bleibt gelöst, das brenztraubensaure Bleioxyd bildet einen unlöslichen Niederschlag. Man wäscht ihn rasch mit kaltem Wasser, suspendirt ihn dann in reinem Wasser und zersetzt mit Schwefelwasserstoff. Die saure zur Syrupsdicke verdampfte Lösung krystallisirt nicht. Das Kalisalz der Brenztraubensäure ist zerfließlich, das Natronsalz leicht krystallisirbar; ihre Salze mit Kalk und mit Baryt sind löslich in Wasser. Das Silbersalz wird durch doppelte Zersetzung in kleinen Krystallflittern erhalten; seine Formel ist $AgO.C^6H^3O^5$. Die Formel der wasserfreien Brenztraubensäure in ihren Salzen ist also $C^6H^3O^5$.

Wird Weinsäure rasch auf 300° erhitzt, so sind die Destillationsprodukte verschieden von den eben genannten; man erhält in der Vorlage eine braune Flüssigkeit, die noch einmal destillirt wird. Das zuerst Uebergehende wird besonders aufgesammelt, auch wechselt man die Vorlage wieder, wenn die Masse in der Retorte syrupartig geworden ist. Die dann übergehende Flüssigkeit erstarrt krystallinisch, wenn sie unter die Luftpumpe

gebracht wird. Die Krystalle von Pyroweinsäure werden zwischen Fließpapier ausgepreßt, um sie von anhängenden empyreumatischen Substanzen zu befreien, man löst sie in Wasser auf, entfärbt die Lösung durch Kochen mit etwas Thierkohle und verdampft zur Krystallisation. Viel reichlicher wird die Ausbeute von Pyroweinsäure, wenn man ein inniges Gemenge von Weinsäure mit Platinschwamm oder mit Bimmsteinpulver erhitzt. Die Anwesenheit dieser letzteren Substanzen erleichtert die Zersetzung wesentlich, sie erfolgt schon bei einer viel niedrigeren Temperatur. Die reine Säure schmilzt bei 100° und destillirt bei 180°, wobei sich aber ein Theil zersetzt. In Wasser und Alkohol ist sie leicht löslich. Barytwasser, wie Kalkwasser erzeugen in ihrer Lösung keinen Niederschlag. Die Pyroweinsäure ist wahrscheinlich eine einbasische Säure, und ihre Formel in den wasserfreien Salzen $C^5H^3O^3$.

Paraweinsäure oder Traubensäure, $C^8H^4O^{10}.2HO + HO$.

§ 1456. Diese Säure ist bis jetzt nur ein einziges Mal zufällig bei der fabrikmäßigen Darstellung der Weinsäure erhalten und es ist bisher nicht gelungen sie wieder darzustellen. Die getrocknete Traubensäure hat genau dieselbe Zusammensetzung wie die Weinsäure, auch ihre Salze haben dieselbe Zusammensetzung wie die entsprechenden Salze der Weinsäure; diese beiden Säuren bieten eins der merkwürdigsten Beispiele von Isomerie dar; die krystallisirte Traubensäure enthält indessen 1 Aeq. Wasser mehr, als die krystallisirte Weinsäure; dieses Wasser verliert sich in der Wärme leicht. Beide Säuren unterscheiden sich aber durch die Krystallformen und die Löslichkeit ihrer Salze in Wasser; auch durch ihre physikalischen Eigenschaften; vorzüglich durch den Mangel alles Drehungsvermögens der Polarisationsebene ist die Traubensäure wesentlich von der Weinsäure verschieden; wie wir aber gleich sehen werden, rührt diese optische Neutralität nur daher, daß die Traubensäure eine Verbindung von zwei Säuren nach gleichen

Gewichtsverhältnisse ist, von denen die eine die Weinsäure selbst ist und die zweite eine andere Säure, die sich von der Weinsäure nur dadurch unterscheidet, daß in ihren Krystallformen eine umgekehrte Hemiedrie Statt findet, und daß ihr optisches Drehungsvermögen zwar der Intensität nach gleich stark, aber der Richtung nach im entgegengesetztem Sinne wirkt. Für jetzt werden wir jedoch die Eigenschaften der Traubensäure beschreiben, als ob sie eine einfache Säure wäre.

Die Traubensäure ist in Wasser viel schwerlöslicher, als die Weinsäure; sie fordert 5,7 Th. kaltes Wasser zur Lösung und läßt sich deßhalb leicht von letzterer durch Krystallisation trennen. Die beiden Säuren unterscheiden sich aber vorzüglich durch ihr Verhalten gegen Kalk: Weinsäure bringt in Kalkwasser erst nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag hervor, Traubensäure giebt damit sogleich einen weißen Niederschlag. Wenn man weinsauren und traubensauren Kalk, jeden für sich getrennt in Chlorwasserstoffsäure auflöst und beide Lösungen vorsichtig mit Ammoniak sättigt, so fällt der traubensaure Kalk sogleich als ein krystallinisches undurchsichtiges Pulver nieder; der weinsaure Kalk scheidet sich erst langsam in kleinen durchsichtigen Krystallen aus.

Die Traubensäure ist zweibasisch, wie die Weinsäure: mit Kali bildet sie 2 Salze: $(KO. HO). C^8H^4O^{10}$, dem Weinstein entsprechend; es ist noch weniger löslich als dieser letztere; das zweite: $2KO. C^8H^4O^{10}$ ist sehr leicht löslich.

Mit Ammoniak giebt sie die 2 Salze: $(NH^4O + HO). C^8H^4O^{10}$ löst sich erst in 100 Th. Wasser; und $2NH^4O. C^8H^4O^{10}$ leicht löslich und schön krystallisirend.

Mit Natron: $(NaO + HO). C^8H^4O^{10}$, in 12 Th. Wasser löslich; und $2NaO. C^8H^4O^{10}$, was viel leichter löslich ist.

Das traubensaure Natron-Kali, dem Seignettesalz entsprechend, hat dieselbe Zusammensetzung wie dieses, ist davon aber durch Krystallform und Löslichkeit verschieden.

Beim Erhitzen scheint sich die Traubensäure ganz wie die Weinsäure zu verhalten und dieselben Brenzsäuren zu liefern wie diese.

Rechtsdrehende und linksdrehende Traubensäure.

§ 1457. Die Auflösungen des neutralen traubensauren Kalis, Natrons oder Ammoniaks besitzen gar kein Drehungsvermögen. Läßt man die Lösung freiwillig verdunsten, so sind die nach einander gebildeten Krystalle in ihrer chemischen Beschaffenheit, wie in ihren physikalischen Eigenschaften, in keiner Weise verschieden.

Anders verhält es sich mit einer Lösung von traubensaurem Ammoniak=Natron oder von traubensaurem Natron=Kali. Die Lösungen besitzen kein Drehungsvermögen; verdunstet man aber die Lösung, so bilden sich zweierlei Krystalle, die sich dadurch unterscheiden, daß gewisse hemiedrische Flächen an diesen Krystallen in entgegengesetztem Sinne liegen. Scheidet man die Krystalle nach diesem Merkmale, so zeigen die Lösungen der gleichartigen Krystalle ein Drehungsvermögen, was zwar bei beiden in gleich starker Kraft, aber in entgegengesetzter Richtung wirkt, bei der einen Lösung nach rechts, bei der anderen nach links; so daß eine gemengte Lösung, die beiderlei Krystalle in gleicher Menge enthält, wiederum kein Drehungsvermögen äußert, wie die ursprüngliche Lösung, woraus sich die verschiedenen Krystalle abgesetzt haben.

Da ein einmaliges Verlesen der Krystalle noch zu keiner scharfen Scheidung führt, so sucht man durch Umkrystallisiren der ausgelesenen Portionen eine Reinigung zu erlangen.

Die Säure der beiden Salze wird dann, wie Weinsäure aus dem Weinstein abgeschieden; die eine Säure dreht, ebenso wie die Weinsäure, nach rechts und mit den nämlichen eigenthümlichen Dispersions=Wirkungen. Ihre chemische Zusammensetzung ist ebenfalls dieselbe; auch in ihrem Verhalten gegen Alkalien und gegen Borsäure sowie in den Krystallformen und der Zusammensetzung der Salze ist kein Unterschied von der Weinsäure zu finden; kurz, man hat sie bisher in gar nichts von der gewöhnlichen Weinsäure abweichend gefunden, demnach nennt man sie, um ihre Abstammung anzudeuten rechts dre=

hende Traubensäure, um nicht übereilt ihre Identität mit der Weinsäure auszusprechen.

Die andere Säure, die aus den Krystallen von entgegengesetzter Form abgeschieden ist, enthält auch genau dieselben Bestandtheile, wie die Weinsäure, aber sie zeigt ein entgegengesetztes Drehungsvermögen, was hier eben so stark nach links wirkt, als bei der Weinsäure nach rechts; die Dispersionserscheinungen folgen denselben eigenthümlichen Gesetzen; bei Gegenwart anderer Körper zeigen sich die ganz analogen Wirkungen. Man hat sie linksdrehende Traubensäure genannt. Ihre Krystallform weicht nur dadurch von der der Weinsäure ab, daß die hemiedrischen Flächen die entgegengesetzte Lage haben.

Werden gleiche Gewichtstheile der rechts- und der linksdrehenden Traubensäure zusammen in Wasser gelöst, so verbinden sie sich direkt und bilden wieder gewöhnliche Traubensäure, deren Lösung sich neutral gegen das polarisirte Licht verhält; die Krystalle, die sich aus ihr bilden, bieten keinen äußern Charakter mehr dar, wodurch sie zu unterscheiden wären; die individuelle Asymmetrie der beiden Bestandtheile ist bei ihrer Vereinigung verschwunden; sie sind identisch mit den Krystallen von Traubensäure, die niemals zersetzt war.

Gerbsäuren.

§ 1458. Unter dem Namen Gerbsäuren oder Gerbstoffe umfaßt man mehrere Pflanzenstoffe, denen die Eigenschaft zukommt, mit Albumin, Kleber, Leim, Chondrin, Fibrin, mit thierischen Geweben überhaupt, mit der Epidermis und dem Felle der Thiere unlösliche Verbindungen zu bilden. Diese Verbindungen widerstehen sehr kräftig der Fäulniß, wenn sie der Wirkung von Luft und Wasser ausgesetzt sind. Auf diese Eigenschaft solcher Verbindungen gründet sich das Gerben der thierischen Häute, wovon später besonders die Rede sein wird. Die Gerbsäuren finden sich im Pflanzenreiche sehr allgemein verbreitet und zwar in den verschiedensten Pflanzentheilen, in

der Rinde der Bäume, in Wurzeln, Blüthen, Blättern, Früchten; so ist z. B. die Rinde der Eichen, der Weide, der Roßkastanie, der Tanne, der Erle, der Esche reich an Gerbsäure; vorzüglich reich an Gerbstoff sind aber die durch Insectenstiche veranlaßten Auswüchse auf den Blättern mehrerer Eichenarten, die bekannten Galläpfel. Die in diesen enthaltene Gerbsäure ist bisher allein gehörig untersucht und wir werden uns hier deßhalb nur mit ihr beschäftigen. Zur Unterscheidung von andern Gerbsäuren wird sie auch Gallusgerbsäure genannt, oder auch Tannin.

Um die Gerbsäure aus den Galläpfeln zu gewinnen, bringt man diese gepulvert in einen gläsernen Vorstoß A (Fig. 662), dessen untere Mündung mit etwas Baumwolle verschlossen ist;



Fig. 662.

das Pulver wird fest eingedrückt und mit gewöhnlichem käuflichen Aether, d. h. mit Aether, der etwas Wasser und Alkohol enthält, übergossen. Die obere Oeffnung des Vorstoßes wird dann verkorkt und wie die Figur zeigt auf eine Flasche B gesetzt. Der Aether filtrirt langsam durch die Galläpfel, die Gerbsäure löst sich in dem Wasser, was der Aether abgiebt; und etwas löst sich im Aether selbst auf. Die Flüssigkeit in der Flasche B trennt sich in zwei Schichten: die untere syrupdicke Schicht von bernsteingelber Farbe ist eine concentrirte wässrige Lösung von Gerbsäure; die obere Schicht ist Aether, der etwas Gerbsäure und einige andere Stoffe aus den Galläpfeln enthält. Dieser Aether wird wieder auf das Galläpfelpulver zurückgegossen, um aufs Neue zum Ausziehen von Gerbsäure zu dienen. Die erhaltene wässrige Gerbsäurelösung wird mehrmals mit reinem Aether geschüttelt und darauf über der Luftpumpe verdampft; es bleibt dann eine schwammige ganz unkrystallinische Masse zurück, von blaßgelber Farbe, bisweilen wird sie aber rein weiß erhalten.

Diese so gewonnene reine Gerbsäure löst sich in großer Menge in Wasser auf, sie schmeckt stark zusammenziehend, röthet Lakmus und zersetzt die kohlensauren Salze. Ihre Salze mit

den Alkalien sind leicht löslich und rasch veränderlich; mit den schweren Metalloxyden giebt sie meistens unlösliche Niederschläge, die sich oft durch charakteristische Farben auszeichnen und dadurch zur Benutzung der Gerbsäure oder statt deren eines Aufgusses von Galläpfeln als Reagens bei qualitativen Analysen geführt haben. Die Zusammensetzung der bei 120° getrockneten Gallusgerbsäure entspricht der Formel $C^{18}H^{8}O^{12}$, die wahrscheinlich $C^{18}H^{5}O^{9}.3HO$ geschrieben werden muß; denn wenn eine Auflösung von Gerbsäure in eine siedende Auflösung von essigsaurem Bleioxyd geschüttet und damit kurze Zeit gekocht wird, so erhält man einen gelben Niederschlag von der Formel $3PbO.C^{18}H^{5}O^{9}$.

Die Gerbsäure giebt mit Eisenoxydsalzen einen sehr dunkelblauen Niederschlag; dieser Niederschlag ist das Schwarzfärbende in unserer gewöhnlichen Tinte. Um sie zu bereiten, läßt man 1½ Th. zerstoßene Galläpfel mit 15 Th. Wasser drei Stunden lang kochen, wobei man das verdampfende Wasser stets ersetzt; die filtrirte Lösung wird mit 2 Th. Gummi und 1 Th. schwefelsaurem Eisenoxydul versetzt; oft setzt man noch ein wenig schwefelsaures Kupferoxyd zu. Man läßt das Gemenge unter häufigem Umrühren an der Luft stehen, damit sich das Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandeln kann. Die anfangs braune Flüssigkeit wird allmählig dunkelblauschwarz. Sie wird dann in gut verschlossene Flaschen gefüllt.

Leim und Proteinstoffe werden aus ihren Lösungen durch Gerbsäure vollständig gefällt. Thierische Membranen oder thierische Häute entziehen den Lösungen der Gerbsäure diese Letztere, indem sie sie auf sich niederschlagen und sich damit verbinden, worauf, wie wir später sehen werden, die Gerberei beruht.

Mit den Mineralsäuren bildet die Gerbsäure noch wenig bekannte Verbindungen, die sich wohl in reinem Wasser aber nicht in überschüssiger Säure auflösen.

Gallussäure, $C^{7}H^{3}O^{5}.HO$.

§ 1459. Die Gallussäure wird stets aus der Gerbsäure der Galläpfel dargestellt, aber auf verschiedene Weise:

1) Man läßt Schwefelsäure oder Salzsäure, mit dem 8 bis 10fachem Vol. Wasser verdünnt auf Gerbsäure wirken; nach etwa 12stündigem Kochen, wobei das verdampfte Wasser stets ersetzt wird, ist die meiste Gerbsäure in Gallussäure verwandelt und die größte Menge der letzteren Säure krystallisirt beim Erkalten aus der Lösung.

2) Feingepulverte Galläpfel werden mit kaltem Wasser erschöpft; die klaren Auszüge dampft man ein und sättigt sie genau mit Aetzkali. Die erkaltete Lösung wird mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, wodurch unreine braune krystallinische Gallussäure gefällt wird. Man löst diese Krystalle in siedendem Wasser, läßt die heiße Lösung zur Entfärbung kurze Zeit mit Thierkohle in Berührung, worauf die filtrirte Lösung beim Erkalten reine Gallussäure absetzt.

3) Das gewöhnlich angewandte Verfahren gründet sich auf eine eigenthümliche und freiwillige Gährung von Auszügen aus Galläpfeln, wobei die Gerbsäure derselben in Gallussäure verwandelt wird. Man läßt angefeuchtetes Galläpfelpulver mehrere Monate lang bei 20—30° in einer offenen Schaale stehen; dabei bedeckt sich die Masse mit kleinen weißlichen Krystallen von Gallussäure. Endlich läßt man die Masse trocken werden und zieht sie dann mit siedendem Alkohol aus; die heiß abfiltrirte Lösung setzt beim Erkalten die meiste Gallussäure ab. Ein Extract von Galläpfeln erleidet mit der Zeit dieselbe Umwandlung aber viel langsamer; eine Lösung von reiner Gerbsäure aber gar nicht. Diese Erscheinung leitet natürlich zu dem Schlusse, daß in den Galläpfeln etwas enthalten sein muß, was die Bildung von Gallussäure aus der Gerbsäure veranlaßt; dieser Stoff wirkt ähnlich wie bei andern Gährungen die Fermente; alle Substanzen, welche der Bierhefe ihre gährungerregende Kraft rauben, heben auch die Wirksamkeit des Gallusfermentes auf Gerbsäure auf. Der Luftzutritt ist dabei nicht erforderlich, denn selbst in luftdicht verschlossenen Gefäßen erleidet ein Galläpfelauszug diese Gährung.

Die Gallussäure, die sich aus einer heißgesättigten wässrigen Lösung beim Erkalten ausscheidet, bildet lange seiden-

glänzende Nadeln, die bisweilen rein weiß, meistens aber schwach gelblich gefärbt sind. Aus alkoholischen oder ätherischen Lösungen scheidet sie sich in größeren prismatischen Krystallen aus. Sie fordert 100 Th. kaltes Wasser zur Lösung, aber nur 3 Th. kochendes Wasser. Sie wird aus ihren Lösungen weder durch Leim gefällt, noch durch thierische Membranen, wodurch ein Mittel geboten ist, sie von der Gerbsäure zu trennen.

Die krystallisirte Gallussäure hat die Formel $C^7H^3O^5 . HO$; bei 100° verliert sie 1 Aeq. Wasser. Ueber die Zusammensetzung der gallussauren Salze und der wasserfreien Gallussäure sind die Chemiker noch verschiedener Ansicht.

Wenn man eine alkoholische Kalilösung tropfenweise einer alkoholischen Lösung von Gallussäure zusetzt bis zur vollkommenen Sättigung, so setzt sich ein Salz in weißen Flocken ab, dessen Formel $KO . 3(C^7H^3O^5)$ ist. Von überschüssigem Kali wird die Gallussäure zersetzt.

Eine genau mit Ammoniak gesättigte Lösung von Gallussäure giebt nach dem Verdunsten ein Salz $NH^4O . 2C^7H^3O^5 + HO$; sättigt man die Gallussäure aber nur zur Hälfte mit Ammoniak, so erhält man eine in der Kälte schwer lösliche Verbindung, $NH^4O . C^7HO^3 + C^7H^3O^5$.

Eine Auflösung von Gallussäure bringt in einer siedenden Lösung von überschüssigem essigsauren Bleioxyde einen weißen flockigen Niederschlag hervor, der beim Sieden gelblich und krystallinisch körnig wird; er entspricht der Formel $2PbO . C^7HO^3$.

So finden wir also in den gallussauren Salzen für die mit einer Basis verbundene Säure häufig die Formel C^7HO^3, wonach wir für die wasserfreie Säure diese Zusammensetzung annehmen sollten und für die krystallisirte Säure die Formel $C^7HO^3 . 2HO + HO$; worin das 1 Aeq. HO als Krystallwasser, die 2 Aeq. HO aber als basisches Wasser zu betrachten wären.

Eine wässrige Lösung von Gallussäure läßt sich in verschlossenen Gefäßen unverändert aufbewahren; an der Luft färbt sie sich aber rasch braun und schimmelt. In der Wärme löst

sich die Gallussäure in concentrirter Schwefelsäure zu einer rothen Flüssigkeit, aus der sich, wenn sie in Wasser gegossen wird, ein rother krystallinischer Niederschlag absetzt; diese Substanz $C^7H^2O^4$ unterscheidet sich von der krystallisirten Gallussäure dadurch, daß sie 2 Aeq. Wasser weniger als diese enthält.

Die Auflösung der Gallussäure färbt sich mit Eisenoxydsalzen dunkelblau, in concentrirten Lösungen entsteht ein schwarzblauer Niederschlag. Mehrere Metalle, vorzüglich Silber und Gold, werden aus ihren Lösungen durch Gallussäure, besonders unter Mitwirkung des Sonnenlichtes, metallisch gefällt.

§ 1460. Wenn Gallussäure in einer Retorte im Oelbade erhitzt wird, so verliert sie zuerst 1 Aeq. Wasser, darauf schmilzt sie und erhält man sie dann längere Zeit auf 185°, so entweicht Kohlensäure und gleichzeitig sublimirt Pyrogallussäure $C^6H^3O^3$ in kleinen weißen Blättchen; in der Retorte bleibt nur ein geringer brauner Rückstand. Die Entstehung der Pyrogallussäure wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C^7H^3O^5 = CO^2 + C^6H^3O^3.$$

Steigert man aber die Temperatur rasch auf 240°—250°, so entwickelt sich außer Wasser und Kohlensäure auch ein wenig Pyrogallussäure; aber der größte Theil der Gallussäure verwandelt sich in eine braune Substanz, die in der Retorte zurückbleibt. Dieser Körper gleicht im Ansehn und in seinem chemischen Verhalten vielfach der Huminsäure und Ulminsäure (§ 1307); er ist unlöslich in Wasser, in Alkalien mit brauner Farbe löslich; Säuren fällen daraus wieder die unveränderte Substanz. Man hat sie Metagallussäure genannt; ihre Formel ist $C^6H^2O^2$; ihre Entstehung bei der Zersetzung der Gallussäure wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C^7H^3O^5 = C^6H^2O^2 + CO^2 + HO.$$

Die Pyrogallussäure läßt sich auch darstellen durch vorsichtige Erhitzung von gestoßenen Galläpfeln oder besser von Galläpfelextrakt in einer Schaale, die mit einer Papiertute bedeckt ist. Die Pyrogallussäure sublimirt dann und setzt sich krystallinisch an die Wände des aufgesetzten Papierkegels. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; sie schmilzt

bei 125°, sublimirt bei 210° und zersetzt sich bei 250° in Wasser und Metagallussäure; sie färbt Eisenoxydullösungen dunkelblau und Eisenoxydlösungen dunkelroth.

Ellagsäure, $C^{14}H^{2}O^{7}.\ HO$.

§ 1461. Galläpfelauszüge, die lange an der Luft gestanden haben, enthalten außer Gallussäure noch eine andere in Wasser unlösliche Säure, die man Ellagsäure genannt hat. Man erhält sie aus dem Absatze solcher Auszüge folgender Maßen: der Absatz wird zuerst durch Auskochen mit Wasser von Gallussäure befreit; aus dem Rückstande wird durch Kali die Ellagsäure ausgezogen; die alkalische Lösung setzt nach dem Verdunsten ellagsaures Kali in kleinen Krystallblättchen ab, die sich nicht in reinem Wasser aber leicht in alkalischem Wasser lösen. Säuren scheiden daraus die Ellagsäure als ein lockeres gelbes Pulver ab.

Die Ellagsäure ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{14}H^{5}O^{10}$; davon entweichen aber 2 Aeq. Wasser bei 120°, ihre Formel ist dann $C^{14}H^{3}O^{8}$. In Verbindung mit Basen ist sie aber $C^{14}H^{2}O^{7}$; folglich ist die getrocknete Säure $C^{14}H^{2}O^{7} + HO$ und die lufttrockene hydratische Säure $C^{14}H^{2}O^{7}.\ HO + 2HO$.

Im thierischen Organismus findet man die Ellagsäure bisweilen als Hauptbestantheil von gewissen Concretionen im Magen einiger Gazellen. Nach diesen Concretionen, dem sogenannten orientalischen Bezoar, hat die Ellagsäure auch den Namen Bezoarsäure erhalten.

Mekonsäure, $C^{14}HO^{11}.\ 3HO$.

§ 1462. Die Mekonsäure ist bisher nur im Milchsafte des Mohnes und dem daraus bereiteten Opium gefunden. Aus den wässrigen Opiumauszügen wird durch Chlorcalcium unreiner mekonsaurer Kalk gefällt, der zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen wird. Man erhitzt ihn mit 20 Th. heißem Wasser und 3 Th. Chlorwasserstoffsäure; aus der heiß filtrirten

Lösung setzt sich beim Erkalten saurer mekonsaurer Kalk ab. Man erwärmt dies Salz noch einmal mit derselben Menge verdünnter Salzsäure, worauf beim Erkalten Mekonsäure krystallisirt; die aber erst durch 1—2malige Wiederholung dieser Behandlung ganz kalkfrei wird. Man kann auch die unreine Mekonsäure mit Kali verbinden, das mekonsaure Kali durch Umkrystallisiren reinigen und endlich mit Chlorwasserstoffsäure zersetzen.

Die Mekonsäure löst sich in 4 Th. siedendem Wasser; beim Erkalten setzt sie sich fast vollständig in perlmutterglänzenden, weißen, krystallinischen Blättchen ab. Durch langes Sieden mit Wasser, zumal bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure, wird sie zersetzt: Kohlensäure entweicht und eine neue Säure, **Komensäure**, findet sich in der Lösung. Auch in Berührung mit überschüssigen Alkalien wird sie zersetzt und liefert sehr complicirte Produkte.

Die krystallisirte Mekonsäure, $C^{14}HO^{11}.3HO+6HO$ verliert bei 100° 6 Aeq. Krystallwasser; die dann zurückgebliebenen 3 Aeq. basisches Wasser können ganz oder theilweise durch Basen ersetzt werden. Man hat nämlich folgende drei Salze der Mekonsäure mit Kali dargestellt:

$3KO.C^{14}HO^{11}, (2KO+HO).C^{14}HO^{11}, (KO+2HO).C^{14}H\ ^{11}.$

Salpetersaures Silberoxyd fällt aus einer Auflösung von Mekonsäure in Ammoniak einen gelben Niederschlag von der Formel:

$$3AgO.C^{14}HO^{11}.$$

Die Mekonsäure verhält sich also ganz wie eine dreibasische Säure. Mit Eisenoxydsalzen färbt sie sich schön roth.

§ 1463. Wie schon erwähnt wird Mekonsäure durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure in Kohlensäure und Komensäure zersetzt. Die Komensäure hat die Formel $C^{12}H^2O^8.2HO$; diese 2 Aeq. Wasser sind basisches Wasser; die Formel des komensauren Silberoxydes ist $2AgO.C^{12}H^2O^8$. Die Mekonsäure zersetzt sich im obigen Falle nur in Komensäure und Kohlensäure:

$$C^{14}HO^{11}.3HO = C^{12}H^2O^8.2HO + 2CO^2.$$

Auch bei der trocknen Destillation der Mekonsäure bildet sich Komensäure in großer Menge, aber sie ist dann gemengt mit einer anderen Säure, der Pyromekonsäure, die auch entsteht, wenn die Komensäure der trocknen Destillation unterworfen wird. Die Pyromekonsäure wird deßhalb durch mehrmalige Destillation gereinigt.

Die krystallisirte Säure hat die Formel $C^{10}H^3O^5 . HO$, und das pyromekonsaure Bleioxyd $PbO . C^{10}H^3O^5$. Folgende Gleichung zeigt die Entstehung der Pyromekonsäure aus der Komensäure:

$$C^{12}H^2O^8 . 2HO = 2CO^2 + C^{10}H^3O^5 . HO.$$

Komensäure und Pyromekonsäure färben die Auflösungen der Eisenoxydsalze roth.

Chelidonsäure, $C^{14}H^2O^{10} . 2HO$.

§ 1464. Im Safte des großen Schöllkrautes, (Chelidonium majus) aus der natürlichen Pflanzenfamilie der Papaveraceen findet sich neben Aepfelsäure und Fumarsäure das Kalksalz einer eigenthümlichen Säure, der Chelidonsäure. Der ausgepreßte Saft wird zuerst durch Kochen coagulirt, dann mit etwas Salpetersäure versetzt und mit essigsaurem Bleioxyd gefällt. Die zugesetzte Säure hindert die Fällung des äpfelsauren und fumarsauren Bleioxydes, aber nicht die des chelidonsauren Bleioxydes, welches indessen mit chelidonsaurem Kalk gemengt niederfällt. Man zersetzt das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff, sättigt die saure Flüssigkeit mit Kalk und reinigt das Kalksalz durch wiederholtes Umkrystallisiren. Dies Salz wird mit kohlensaurem Ammoniak zersetzt und das chelidonsaure Ammoniak mit heißer Chlorwasserstoffsäure. Beim Erkalten scheidet sich die Chelidonsäure in langen Nadeln aus.

Die krystallisirte Chelidonsäure hat die Formel $C^{14}H^2O^{10} . 2HO + 3HO$. Bei 100° verliert sie 3 Aeq. Wasser. Nach der Zusammensetzung ihrer Salze ist sie als eine zweibasische Säure zu betrachten.

Chinasäure, $C^{14}H^{11}O^{11}.HO$.

§ 1465. Das Kalksalz dieser Säure findet sich in den ächten Chinarinden. Man kocht die Rinde mit Wasser aus, welches mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert ist, worauf man mit Kalk im Ueberschusse versetzt. Die filtrirten Lösungen enthalten chinasauren Kalk, der nach gehörigem Verdunsten krystallisirt. Man reinigt dies Salz durch Thierkohle und mehrmalige Krystallisation. Um daraus die Chinasäure abzuscheiden zersetzt man 6½ Th. chinasauren Kalk mit 1 Th. Schwefelsäure, die mit 10 Th. Wasser verdünnt ist. Zur vollständigen Abscheidung des schwefelsauren Kalks setzt man etwas Alkohol zu, filtrirt und verdunstet zur Syrupsdicke, wo dann die Chinasäure langsam in großen Prismen krystallisirt. Die krystallisirte Säure hat die Formel $C^{14}H^{11}O^{11}.HO$; das chinasaure Silberoxyd ist $AgO.C^{14}H^{11}O^{11}$.

Die Chinasäure erleidet beim Erhitzen eine sehr verwickelte Zersetzung; unter den Zersetzungsprodukten findet sich Benzin, Benzoesäure, Phensäure und salicylige Säure, wovon später die Rede sein wird, und eine besondere krystallinische in Wasser und Alkohol leicht lösliche Substanz, die den Namen weißes Hydrochinon erhalten hat; seine Formel ist: $C^{12}H^{6}O^{4}$.

Wenn man 100 Gr. Chinasäure mit 400 Gr. Mangansuperoxyd und 100 Gr. Schwefelsäure, die zuvor mit ihrem halben Gewichte Wasser verdünnt ist, in einer recht geräumigen Retorte vorsichtig erhitzt, so bläht sich die Masse sehr stark auf und in der Vorlage, die gut abgekühlt werden muß, verdichtet sich flüssige Ameisensäure und Chinon in schön goldgelben prismatischen Krystallen, deren Formel $C^{12}H^{4}O^{4}$ ist.

Das Chinon sublimirt sehr leicht, ähnlich wie Campher; sein starker und reizender Geruch erinnert an Jod; in kaltem Wasser ist es wenig löslich, leicht in kochendem, vorzüglich aber löst es sich in Alkohol und Aether. Chlor wirkt sehr heftig darauf ein, entzieht ihm Wasserstoff und tritt dafür substituirend in die Verbindung ein; so entstehen nach und nach die Verbindungen:

Monochlorchinon $C^{12}H^3ClO^4$ bildet zarte gelbe Nadeln;
Bichlorchinon . $C^{12}H^2Cl^2O^4$ „ citronengelbe Prismen;
Trichlorchinon . $C^{12}HCl^3O^4$ „ große gelbe Blätter;
Quadrichlorchinon $C^{12}Cl^4O^4$ „ weiße Blättchen; dieses ist identisch mit dem Chloranil, welches als Zersetzungsprodukt vieler organischer Stoffe bei der Behandlung mit Chlor erscheint. (B.)

Die vielen übrigen theoretisch interessanten Umwandlungsprodukte des Chinons zu betrachten würde uns hier zu weit führen.

---

§ 1466. Außer den im Vorhergehenden beschriebenen Säuren sind zwar noch zahlreiche andere Säuren dargestellt und meistens nach der Pflanze benannt, woraus dieselben erhalten sind; indessen sind sie bisher meistens nur unvollkommen untersucht und von untergeordnetem Interesse. Wir werden sie deßhalb übergehen.

Organische Basen.

§ 1467. Man kennt bereits eine große Anzahl organischer Substanzen, die sich mit Säuren ganz wie unorganische Basen zu Salzen verbinden; man nennt jene Substanzen organische Basen oder Alkaloide. Einige von ihnen existiren fertig gebildet in den Pflanzen; andere sind erst Produkte aus Pflanzenstoffen. Die meisten natürlichen Alkaloide zeichnen sich durch die kräftige, sehr häufig giftige Wirkung aus, die sie auf den animalischen Organismus ausüben, und sie liefern deßhalb eine Anzahl sehr kräftiger und wichtiger Arzneimittel.

Alle organischen Basen enthalten Stickstoff und Wasserstoff; und mit Ausnahme des Ammoniaks auch Kohlenstoff; die größte Anzahl der bekannten Basen enthält auch Sauerstoff,

einige wenige Schwefel. Sie bieten alle die schon beim Ammoniak (§ 513) berührte merkwürdige Eigenschaft dar, daß sie sich direkt und unzersetzt mit den Wasserstoffsäuren verbinden und in allen Salzen mit Sauerstoffsäuren 1 Aeq. Wasser in die Constitution des Salzes aufnehmen, was nicht ohne Zersetzung des Salzes abgeschieden werden kann. Die organischen Basen, wie das Ammoniak, sind erst dann wirkliche Basen, wenn sie die Elemente von 1 Aeq. Wasser gebunden haben.

Wir werden uns zuerst zu den Alkaloiden wenden, die in den Pflanzen fertig gebildet existiren, und dann zu den zahlreichen künstlich gebildeten Basen übergehen, wobei wir hauptsächlich das allen Gemeinsame in ihrer Darstellung und in ihren Eigenschaften hervorheben werden.

Man kann die natürlichen Alkaloide in 2 Klassen theilen: die einen sind unzersetzt flüchtig, die andern nicht; die Darstellungsmethode ist danach sehr verschieden. Die flüchtigen erhält man durch Destillation ihrer Lösungen mit Kali oder Kalk; diese stärksten Basen verbinden sich mit der Säure, woran das Alkaloid gebunden war und dieses destillirt über. Die meisten nicht flüchtigen Alkaloide sind in Wasser schwer löslich, bei Zusatz von Chlorwasserstoffsäure pflegen sie aber leicht löslich zu sein. Man zieht deßhalb die betreffenden Pflanzentheile mit Wasser aus, welches mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert ist; durch Sättigen der Säure mit Kalk oder Alkali fällt das Alkaloid nieder. Man zieht es aus dem Niederschlage mit siedendem Alkohol aus, worauf es beim Erkalten oder Verdunsten des Auszuges meistens krystallisirt erhalten wird.

Natürlich vorkommende nicht flüchtige Alkaloide.

Alkaloide der Chinarinde.

§ 1468. Die Chinarinden enthalten hauptsächlich zwei Alkaloide, denen sie ihre medicinische Wirksamkeit verdanken; nämlich Chinin und Cinchonin. Von den gewöhnlich unterschiedenen drei Hauptsorten des Handels enthält die gelbe

Chinarinde vorherrschend Chinin, die graue oder braune China vorzüglich Cinchonin und die rothe China Chinin und Cinchonin in ziemlich gleicher Menge. Außerdem finden sich in den Chinarinden noch 2 andere Alkaloide: das Chinoidin und das Cinchovatin; aber nur in sehr geringer Menge.

Chinin, $C^{38}H^{24}N^{2}O^{4}$.

§ 1469. Das Chinin wird vorzugsweise aus der gelben Chinarinde dargestellt; die zerquetschte Rinde wird mit Wasser ausgekocht, was mit Salzsäure angesäuert ist; die Lösung wird durchgeseiht und mit Kalkmilch versetzt, bis sie auf Lakmus alkalisch reagirt. Der Niederschlag, worin das Chinin enthalten ist, wird unter der Presse ausgepreßt und der Preßkuchen mit siedendem Alkohol ausgezogen. Vom Auszuge werden ¾ des Alkohols abdestillirt und zum Rückstande Schwefelsäure bis zur bleibenden schwachsauren Reaction hinzugesetzt; das schwefelsaure Chinin krystallisirt dann zuerst; das schwefelsaure Cinchonin bleibt in der Mutterlauge. Wenn man das schwefelsaure Chinin durch Ammoniak zersetzt, so erhält man es in Form eines weißen Pulvers; aus einer langsam verdunstenden alkoholischen Lösung scheidet es sich aber in kleinen prismatischen Krystallen aus.

Das Chinin hat einen sehr bitteren Geschmack; zur Lösung bedarf es 400 Th. kaltes und 250 Th. siedendes Wasser; seine wässrige Lösung bläut rothes Lakmuspapier. Kochender Alkohol löst sein halbes Gewicht Chinin; Aether löst es auch beträchtlich auf, wodurch ein leichtes Scheidungsmittel für Chinin und Cinchonin geboten ist, indem das Cinchonin unlöslich in Aether ist. Das aus wässriger Lösung krystallisirte Chinin hat die Formel $C^{38}H^{24}N^{2}O^{4} + 6HO$; bei 120° verliert es 6 Aeq. Wasser. Die Lösungen des Chinins in Alkohol oder in gesäuertem Wasser besitzen ein Drehungsvermögen nach links, wenigstens bei 22°; mit steigender Temperatur nimmt das Drehungsvermögen ab. Chinin giebt fast mit allen Säuren krystallisirbare Salze. Das wichtigste Salz ist das neutrale

schwefelsaure Chinin, welches als Arzneimittel in großer Menge verbraucht wird. Man kennt zwei Salze des Chinins mit Schwefelsäure:

1) Neutrales schwefelsaures Chinin krystallisirt in feinen seidenglänzenden Nadeln. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich; es bedarf davon 750 Th., von kochendem aber nur 30 Theile. Seine Formel ist $(C^{38}H^{24}N^{2}O^{4}.\ HO).\ SO^{3} + 7HO$. In der Wärme verliert es sein Krystallwasser. Es besitzt ein Drehungsvermögen nach links, wie reines Chinin.

2) Saures schwefelsaures Chinin löst sich in 10—12 Th. kaltem Wasser. Aus kalten Lösungen krystallisirt hat es die Formel $(C^{38}H^{24}N^{2}O^{4}.\ HO).\ 2SO^{3} + 8HO$; in der Wärme verliert es sein Krystallwasser.

Cinchonin, $C^{38}H^{24}N^{2}O^{2}$.

§ 1470. Man gewinnt das Cinchonin entweder aus der Mutterlauge von der Bereitung des Chinins oder man behandelt die graue Chinarinde ganz so, wie behufs der Chiningewinnung die gelbe China. Das Cinchonin krystallisirt leicht und zwar ohne Krystallwasser; seine Formel ist $C^{38}H^{24}N^{2}O^{2}$; es enthält also 2 Aeq. Sauerstoff weniger als das Chinin. In Wasser und in Alkohol löst es sich weniger als Chinin; in Aether gar nicht. Die Cinchoninsalze sind leicht krystallisirbar, meistens leichter in Wasser löslich, als die entsprechenden Chininsalze.

Wenn man Chlor auf eine heiße concentrirte Lösung von chlorwasserstoffsaurem Chinin wirken läßt, so setzt sich ein schwerlösliches Salz ab; wird dieses wieder in Wasser gelöst und mit Ammoniak gefällt, so ist der Niederschlag $C^{38}H^{22}Cl^{2}N^{2}O^{2}$, also Bichlorcinchonin. Dieses krystallisirt in Nadeln, bläut rothes Lakmus und giebt mit Säuren krystallisirbare Salze, die von den entsprechenden Cinchoninsalzen im Ansehen nicht zu unterscheiden sind und selbst isomorph mit ihnen zu sein scheinen. Brom verwandelt Cinchonin in Bibromcinchonin $C^{38}H^{22}Br^{2}N^{2}O^{2}$. Das zweifach chlorwasserstoffsaure Bibrom-

cinchonin, $C^{38}H^{22}Br^2N^2O^2 . 2HCl$ hat dieselbe Elementarzusammensetzung, wie das zweifach bromwasserstoffsaure Bichlorcinchonin, $C^{38}H^{22}Cl^2N^2O^2 . 2HBr$; aber beide Substanzen sind wesentlich von einander verschieden, denn Alkalien fällen aus der ersten Bibromcinchonin und aus der letzten Bichlorcinchonin.

Cinchonin, in Alkohol oder gesäuertem Wasser gelöst, besitzt ein Drehungsvermögen nach rechts, also dem links drehenden Chinin gerade entgegengesetzt; die Cinchoninsalze drehen ebenfalls rechts, so wie auch die gechlorten Substitutionsprodukte desselben.

Chinoidin.

§ 1471. Aus den Mutterlaugen von schwefelsaurem Chinin und Cinchonin wird noch etwas schwefelsaures Chinoidin gewonnen. Es ist indessen noch nicht hinreichend untersucht; der Zusammensetzung nach scheint es ganz mit dem Chinin überein zu kommen.

Cinchovatin, $C^{46}H^{27}N^2O^8$.

§ 1472. Das Cinchovatin findet sich vorzüglich in der China Jaën von Cinchona ovata; es wird daraus dargestellt, wie das Chinin aus der gelben China; in Wasser ist es unlöslich; aus der alkoholischen Lösung krystallisirt es; seine Formel ist $C^{46}H^{27}N^2O^8$.

Die Alkaloide des Opiums.

§ 1473. Der Milchsaft, welcher nach gemachten Einschnitten aus den noch nicht ganz reifen Mohnköpfen hervorquillt, trocknet an der Luft zu einer braunen harzigen Masse, die man Opium nennt. Der Orient, hauptsächlich Smyrna, liefert uns die größte Menge von Opium. Die giftige Wirkung desselben beruht in seinem Gehalte an mehreren Alkaloiden, worunter Morphin, Narcotin und Codein die hauptsächlichsten sind; von geringerer Bedeutung sind: Thebain,

Narcein, Pseudomorphin, Porphyroxin und Papaverin, nebst dem stickstofffreien nicht basischen Mekonin.

Das beste Opium enthält bis an 10% Morphin und 5% Narcotin.

Morphin, $C^{34}H^{18}NO^{6}$.

§ 1474. Um das Morphin zu erhalten, zieht man Opium, in dünne Scheiben zerschnitten, einige Zeit mit Wasser aus. Wenn es recht aufgeweicht ist, so zerreibt man es mit mehr Wasser und preßt dann die feste Masse in der Presse aus, worauf der Preßkuchen noch einmal wie vorher behandelt wird. Die gesammten Auszüge werden bis zur Extraktdicke eingedampft; man nimmt dieses in wenig Wasser auf, wodurch die Morphinsalze gelöst, aber das meiste Narcotin, mit einer braunen Substanz gemengt, zurückbleibt. Durch einen Versuch bestimmt man, wieviel Ammoniak nöthig ist, um die ganze Lösung vollständig zu fällen; man setzt dann aber nicht die ganze nöthige Menge von Ammoniak auf einmal zu, sondern zuerst nur ⅓ desselben; mit einem Theile des Morphins fällt der größte Theil des färbenden Stoffes mit nieder. Zur filtrirten Flüssigkeit setzt man dann die noch übrigen ⅔ des Ammoniaks; der abfiltrirte Niederschlag wird mit schwachem Alkohol von 20° Baumé gewaschen; dieser Alkohol löst nichts Wesentliches von Morphin selbst auf, dagegen entzieht er ihm die noch anhängende harzige Masse fast gänzlich. Den reinen Rückstand behandelt man mit siedendem Alkohol von 35° B.; nachdem derselbe schon beim Erkalten einen Theil des Morphins abgesetzt hat, wird er nachher auf ¼ abdestillirt, wo dann das übrige Morphin beim Erkalten krystallisirt.

Um das Morphin aber völlig rein zu erhalten, löst man es wieder auf in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und reinigt das chlorwasserstoffsaure Morphin durch wiederholte Krystallisation, worauf dieses endlich durch Ammoniak zersetzt wird.

Das Morphin krystallisirt sehr leicht; die Krystalle, $C^{34}H^{18}NO^{6} + 2HO$ verlieren in der Wärme 2 Aeq. Wasser,

worauf sie, ohne Zersetzung zu erleiden, auf 300° erhitzt werden können. Kaltes Wasser löst etwa 1/1000 Morphin; kochendes Wasser ungefähr 1/500; die Lösung bläut rothes Lakmus. Schwacher Alkohol von 20° B. löst nur sehr wenig Morphin, kochender Alkohol von 35° B. löst 1/20 seines Gewichtes, aber das meiste Morphin krystallisirt beim Erkalten wieder heraus. Aether löst nur Spuren davon auf. In concentrirter Kalilauge ist es unzersetzt löslich; dadurch läßt sich das Morphin sehr genau von Narcotin trennen, was in Kalilauge unlöslich ist. Morphin in angesäuertem Wasser gelöst, besitzt wie die Lösungen seiner Salze ein Drehungsvermögen nach links.

Mit Säuren bildet es krystallisirbare Salze, die in Wasser und Alkohol löslich, aber in Aether unlöslich sind. Das chlorwasserstoffsaure Morphin krystallisirt in seidenglänzenden Büscheln; es löst sich in 1 Th. kochendem und in 20 Th. kaltem Wasser; seine Formel ist: $C^{34}H^{18}NO^{6}.\ HCl + 6HO$.

Die Formel des krystallisirten schwefelsauren Morphins ist: $(C^{34}H^{18}NO^{6}.\ HO).\ SO^{3} + HO$.

Narcotin, $C^{46}H^{25}NO^{14}$.

§ 1475. Wenn man das mit Wasser behandelte Opium trocknet und mit Aether auszieht, so erhält man eine Lösung von viel Narcotin mit wenig Porphyroxin. Man kann das Opium auch direkt mit Aether ausziehen; in diesem Falle löst der Aether außer dem Narcotin und etwas Porphyroxin noch ein wenig Mekonin; während die Morphinsalze alle noch im Opiumrückstande bleiben. Man destillirt den Aether ab, behandelt den Rückstand mit Wasser, um etwas Mekonin auszuziehen, und löst das Narcotin und Porphyroxin in verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Aus der verdunsteten Lösung krystallisirt zuerst das chlorwasserstoffsaure Narcotin, während das Porphyroxin in der Mutterlauge bleibt. Das Narcotinsalz wird durch Fällung mit Ammoniak zerlegt und das niedergeschlagene Narcotin durch Krystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Das Narcotin krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen; es schmilzt bei 170° und wird bei 200° zersetzt; in kaltem Wasser ist es unlöslich; von kochendem fordert es 500 Theile. Alkohol löst in der Wärme $\frac{1}{20}$ und Aether $\frac{1}{60}$ seines Gewichtes. Das Narcotin ist eine viel schwächere Basis, als die bisher betrachteten Alkaloide. Seine Lösungen reagiren nicht alkalisch; aber es bildet mit Säuren krystallisirbare Salze, die sich freilich leicht zersetzen. Die Formel des Narcotins ist $C^{46}H^{25}NO^{14}$; die des chlorwasserstoffsauren Salzes $C^{46}H^{25}NO^{14}$. HCl. Das in Alkohol oder in gesäuertem Wasser gelöste Narcotin hat ein Drehungsvermögen nach rechts, also dem Morphin entgegengesetzt; dasselbe kommt den Narcotinsalzen zu.

Codein, $C^{34}H^{19}NO^{5}$.

§ 1476. Das Codein bleibt bei der Morphinbereitung in der Flüssigkeit, woraus das Morphin durch Ammoniak gefällt ist. Diese Flüssigkeit wird abgedampft und mit Kali eingetrocknet. Aus dem Rückstande löst Aether Codein auf, was sich daraus beim freiwilligen Verdampfen des Aethers in großen ausgezeichnet schön ausgebildeten Krystallen absetzt.

Codein ist in Wasser viel leichter löslich, als die übrigen Alkaloide des Opiums; es bedarf nur 80 Th. kaltes und 20 Th. siedendes Wasser zur Lösung; rothes Lakmuspapier wird davon stark gebläut. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Aus wässrigen Lösungen krystallisirt es mit 2 Aeq. Wasser, die aber beim Erwärmen leicht entweichen, $C^{34}H^{19}NO^{5} + 2HO$; aus Aether erhält man wasserfreie Krystalle.

Das Codein wird auch als Arzneimittel angewandt.

Alkaloide der Strychnaceen.

Strychnin $C^{42}H^{22}N^{2}O^{4}$ und Brucin $C^{46}H^{26}N^{2}O^{8}$.

§ 1477. In verschiedenen Pflanzen aus der Familie der Strychnaceen hat man meistens mit einander in verschiedenem Verhältnisse vorkommend, zwei Alkaloide, Strychnin und

Brucin gefunden; so in den Ignatiusbohnen von Strychnos Ignatia, in den Brechnüssen von Strychnos nux vomica, im Schlangenholz von Strychnos colubrina, in dem als Pfeilgift angewandten eingetrockneten Safte, Upas tieuté, von Strychnos tieuté. Beide Alkaloide gehören zu den allerheftigsten Giften.

Gewöhnlich stellt man diese beiden Basen aus den Brechnüssen (nuces vomicae) dar. Man läßt die gepulverte Nuß mit Wasser sieden, was $^1/_{10}$ seines Gewichtes an Schwefelsäure enthält; die ausgepreßte Flüssigkeit wird mit Kalkmilch gefällt und aus dem Niederschlage durch siedenden Alkohol die beiden Basen ausgezogen. Beim Erkalten krystallisirt das meiste Strychnin. Die durch Verdunsten concentrirten Flüssigkeiten liefern minder reines Strychnin. Zuletzt krystallisirt das Brucin. Beide müssen durch wiederholtes Krystallisiren reiner von einander geschieden werden.

Das Strychnin krystallisirt leicht in Rectangulär-Oktaedern; es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol wenig löslich. Seine Formel ist $C^{42}H^{22}N^2O^4$. Es bildet leicht krystallisirbare Salze. Das chlorwasserstoffsaure Strychnin hat die Formel $C^{42}H^{22}N^2O^4 . HCl + 3HO$. Das krystallisirte schwefelsaure Strychnin ist $(C^{42}H^{22}N^2O^4 . HO) . SO^3$. Das in säuerlichem Wasser gelöste Strychnin, wie auch seine Salze besitzen ein Drehungsvermögen nach links.

Das Brucin krystallisirt in geraden rhombischen Prismen seine Formel ist $C^{46}H^{26}N^2O^8 + 8HO$; es verliert in der Wärme seine 8 Aeq. Krystallwasser. Wasser löst es in sehr geringer Menge; Alkohol löst es leichter als Strychnin. Mit concentrirter Salpetersäure färbt es sich hochroth; diese Eigenschaft läßt das Brucin von vielen anderen Alkaloiden unterscheiden. Brucin, in Alkohol oder Wasser gelöst, hat, wie Strychnin, ein Drehungsvermögen nach links. Die Brucinsalze wirken in derselben Richtung.

Alkaloid des Kaffees oder des Thees.

Caffein oder Thein.

§ 1478. Nicht allein in den beiden Pflanzentheilen, die allmählig bei uns stets allgemeiner dem Menschen zur Bereitung warmer Getränke zum Bedürfniß geworden sind, nicht bloß in Kaffee und im Thee ist dies nämliche Alkaloid, das Caffein, der wesentlichste Bestandtheil, sondern auch die Blätter von **Ilex paraguayensis** oder der Paraguay-Thee, und die aus den Früchten von **Paullinia sorbilis** bereitete **Guarana**, welche beiden Stoffe in Südamerika vielfach statt Thee und Kaffee dienen, enthalten Caffein. Aus dem Kaffee erhält man es folgender Maßen: die zerstoßenen Bohnen werden mit Wasser ausgekocht, der Auszug mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt, aus der filtrirten Flüssigkeit wird das überschüssige Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff gefällt und verdunstet. Das krystallisirte Caffein wird durch Umkrystallisation gereinigt. Auf die nämliche Weise kann man es aus dem Thee darstellen.

Das Caffein krystallisirt in seidenartigen Nadeln, seine Formel ist dann $C^8H^5N^2O^2 + 2HO$ oder nach neueren Untersuchungen doppelt so groß, also: $C^{16}H^{10}N^4O^4 + 4HO$ (B.) Es verliert sein Krystallwasser bei 100°; es schmilzt bei 180° und sublimirt über 300°. Es löst sich in Wasser, Alkohol und Aether. Es ist eine sehr schwache Basis; zwar löst es sich in verdünnten Säuren, beim Verdampfen krystallisirt aber meistens aus solchen Lösungen reines Caffein.

Durch Kochen mit concentrirter Kalilauge wird das Caffein zersetzt; dabei entweicht eine flüchtige organische Basis, das Methylammin, wovon (§ 1487) bald näher die Rede sein wird. Auch bei der Zersetzung des Caffeins mit Chlorgas erhält man in der Lösung chlorwasserstoffsaures Methylammin. (B.)

Natürliche flüchtige Alkaloide.

§ 1479. Von den bisher dargestellten natürlich vorkommenden und unzersetzt flüchtigen Basen sind bisher nur das

Alkaloid des Tabaks, das Nicotin, und das des Schierlings (Conium maculatum), das Coniin genauer untersucht.

Nicotin, $C^{20}H^{14}N^2$.

§ 1480. Die Blätter von gewissen Tabaksarten enthalten bis 7—8% Nicotin. Um es darzustellen, digerirt man die zerschnittenen Blätter mit Wasser, dampft die Auszüge zur Extraktdicke ein und behandelt dieses mit Alkohol, worauf auch dieser abgedampft wird. Der Rückstand wird mit Kali versetzt und dann mit Aether ausgezogen, wodurch Nicotin nebst einigen anderen Substanzen gelöst wird. Diese ätherische Lösung wird mit feingepulverter Oxalsäure geschüttelt; das in Tröpfchen niederfallende oxalsaure Nicotin wird wiederholt mit Aether gewaschen. Man zersetzt das oxalsaure Nicotin mit Kali und zieht das freigewordene Nicotin wieder mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird aus einer Retorte im Wasserbade destillirt; der meiste Aether geht leicht über; aber die letzten Spuren von Aether, nebst etwas Ammoniak, lassen sich erst durch längeres Erhitzen auf 140° austreiben; da dies einen ganzen Tag fortgesetzt und das Nicotin doch gegen Luftzutritt geschützt werden muß, so leitet man während dieser Zeit beständig einen Strom von Wasserstoffgas durch den Destillationsapparat; darauf wechselt man die Vorlage und destillirt das Nicotin bei 180° in einem Strome von Wasserstoffgas über.

Das Nicotin ist eine ölartige, klare und farblose Flüssigkeit, von schwachem Tabaksgeruch; es siedet bei 245°; aber bei dieser Temperatur beginnt auch schon seine Zersetzung; es muß deßhalb entweder unter schwächerem Luftdrucke oder in einem Strome von Wasserstoffgas destillirt werden, damit die Temperatur nicht bis zu dem Punkte gesteigert werden muß, wo die Spannkraft des Dampfes dem vollen Luftdrucke das Gleichgewicht hält. Die Dichtigkeit des flüssigen Nicotins ist 1,048; seine Dampfdichte ist zu 5,607 gefunden. In Wasser ist es sehr leicht löslich; es reagirt stark alkalisch; aus seinen Lösungen wird es durch Kali in ölartigen Tröpfchen gefällt; Aether

entzieht das Nicotin dem Wasser und löst es in jedem Verhältnisse. Alkohol löst es auch sehr reichlich. Es gehört zu den stärksten Giften. An der Luft zieht es rasch Sauerstoff an und verwandelt sich in eine braune harzige Masse.

Die Nicotinsalze sind meistens sehr leicht löslich und schwer krystallisirbar. Die Formeln des schwefelsauren und des salpetersauren Nicotins sind: $(C^{20}H^{14}N^{2}.HO).SO^{3}$ u. $(C^{20}H^{14}N^{2}.HO).NO^{5}$. Danach ist die Formel des freien Nicotins $C^{20}H^{14}N^{2}$; es würde wie das Ammoniak 4 Vol. Dampf entsprechen. Das Nicotin hat ein außerordentlich kräftiges Drehungsvermögen nach links; das chlorwasserstoffsaure Nicotin dreht aber nach rechts.

Die verschiedenen Arten von Tabak enthalten sehr verschiedene Mengen von Nicotin; in 100 Th. trocknem Tabak von folgenden Sorten ergab sich der Gehalt an Nicotin:

Fremde Tabake.		Französische Tabake.	
Havanna . .	2,0	Elsaß	3,2
Maryland . .	2,3	Pas-de-Calais .	4,9
Virginien . .	6,9	Nord	6,6
		Lot	8,0.

Die Tabake, welche am reichsten an Nicotin sind, eignen sich am besten zur Fabrication des Schnupftabaks. Die reizende Wirkung des Schnupftabaks auf die Schleimhaut der Nase beruht auf seinem Gehalte an Nicotin und Ammoniaksalzen.

Coniin, $C^{16}H^{15}N$.

§ 1481. Das Coniin findet sich im Saamen des Schierlings (Conium maculatum), aber auch in den Blättern und Stengeln der jüngern Pflanze vor der Blüthezeit. Wenn die zerquetschten Saamen mit Kalilösung destillirt werden, so geht zugleich mit Wasser und Ammoniak das Coniin im Wasser gelöst über. Man sättigt dies alkalische Destillat mit Schwefelsäure und verdampft zur Syrupsconsistenz. Durch eine Mischung von Alkohol und Aether zieht man aus dem Rückstande das

schwefelsaure Coniin aus, das schwefelsaure Ammoniak bleibt ungelöst zurück.

Diese Auflösung von schwefelsaurem Coniin wird verdunstet und mit Alkali zersetzt; das abgeschiedene Coniin wird decantirt, dann einige Zeit über Chlorcalcium stehen gelassen, um es zu trocknen, worauf es durch Destillation gereinigt wird.

Das Coniin ist eine farblose Flüssigkeit, von ekelerregendem und betäubendem Geruche. Seine Dichtigkeit ist 0,89; es siedet bei 170°. In Wasser ist es wenig löslich, in Alkohol und Aether aber in jedem Verhältniß; diese Lösungen reagiren stark alkalisch. Das Coniin gehört zu den stärksten Giften. An der Luft zieht es rasch Sauerstoff an und durchläuft verschiedene Farben. Die Coniinsalze sind meist zerfließlich und unkrystallinisch. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel: $C^{16}H^{15}N$.

Künstliche Alkaloide.

§ 1482. Es ist noch nicht gelungen, die bisher beschriebenen Alkaloide auf künstliche Weise zu erzeugen, aber zahlreiche andere Alkaloide, die bisher nicht im Pflanzenreiche gefunden sind, hat man künstlich dargestellt. Fast alle diese Alkaloide sind unzersetzt flüchtig und enthalten keinen Sauerstoff; einige nähern sich in ihren Eigenschaften dem Nicotin und Coniin, andere zeigen so außerordentlich große Aehnlichkeit mit dem Ammoniak, daß man sie zum Theil ohne eine Analyse kaum von dieser Basis zu unterscheiden vermöchte.

Chinolin oder Leukolin, $C^{18}H^{7}N$.

§ 1483. Mehrere natürliche organische Basen, vorzüglich Chinin, Cinchonin, Strychnin geben bei der Destillation mit Kali ein flüchtiges Alkaloid, das Chinolin. Aus Cinchonin erhält man es am reichlichsten: Man erhitzt in einer tubulirten Retorte einige Stücke Aetzkali mit etwas Wasser; zu der breiigen Masse bringt man etwas zerriebenes Cinchonin. Man

erhitzt mit der Spirituslampe bis die Masse trocken zu sein scheint, dabei entweicht Wasserstoffgas und mit Wasser gehen ölige Tropfen über, die noch einmal über Kali destillirt werden. Das Chinolin ist ein farbloses Oel, von unangenehmem Geruche; es destillirt bei 230°, in kaltem Wasser ist es unlöslich, kaum etwas in siedendem Wasser. In Alkohol und Aether löst es sich reichlich auf. Mit Chlorwasserstoffsäure, Schwefel- und Salpetersäure giebt es krystallisirbare Salze; es enthält keinen Sauerstoff; seine Formel ist $C^{18}H^{7}N$. Auch unter den Destillationsprodukten der Steinkohlen, im Steinkohlentheer, ist das Chinolin aufgefunden und erhielt damals den Namen Leukolin.

Basen, die von verschiedenen Kohlenwasserstoffen abstammen.

Anilin, $C^{12}H^{7}N$.

§ 1484. Die meisten Kohlenwasserstoffe geben beim Sieden mit monohydratischer Salpetersäure, oder mit einem Gemenge dieser Säure mit concentrirter Schwefelsäure, stickstoffhaltige Verbindungen, die aus dem Kohlenwasserstoffe dadurch entstanden sind, daß 1 oder 2 Aeq. von NO^{4} an die Stelle von 1 oder 2 Aeq. Wasserstoff getreten sind. So giebt das Benzin $C^{12}H^{6}$ mit monohydratischer Salpetersäure zwei Substanzen: Nitrobenzin $C^{12}H^{5}(NO^{4})$ und Binitrobenzin $C^{12}H^{4}(NO^{4})^{2}$. Man unterwirft diese stickstoffhaltigen Verbindungen der Wirkung reducirender Körper z. B. der des Ammoniumsulfhydrates oder der Wirkung des Wasserstoffs in statu nascenti, indem man Zink in Berührung mit der stickstoffhaltigen Verbindung in verdünnter Schwefelsäure auflöst: in beiden Fällen bildet sich Wasser, welches frei wird, im ersten Falle scheidet sich zugleich Schwefel ab. So entsteht eine Basis, das Anilin $C^{12}H^{7}N$ aus dem Nitrobenzin; und zwar auf folgende Weise, entweder durch Ammonsulfhydrat:

$$C^{12}H^{5}(NO^{4})+6(NH^{4}S.HS)=C^{12}H^{7}N+6S+4HO+6(NH^{4}S);$$

oder durch freiwerdenden Wasserstoff:

$$C^{12}H^{5}(NO^{4})+6H=C^{12}H^{7}N+4HO.$$

Wenn man das Binitrobenzin ebenso behandelt, wie eben das Nitrobenzin, so erhält man eine zweite Basis, das **Nitroanilin**, $C^{12}H^{6}(NO^{4})N$, und man hat die folgenden Zersetzungen:

$$C^{12}H^{4}(NO^{4})^{2}+6(NH^{4}S.HS)=C^{12}H^{6}(NO^{4})N+6S+4HO+6(NH^{4}S);$$

$$C^{12}H^{4}(NO^{4})_{2}+6H=C^{12}H^{6}(NO^{4})N+4HO.$$

Anilin und Nitroanilin, die wir hier allein näher betrachten wollen, können als Typen der schon zahlreichen Basen gelten, die man aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen auf ganz analoge Weise dargestellt hat.

Das Anilin ist eine farblose Flüssigkeit von angenehm weinigem Geruche; es siedet bei 182°; Wasser löst es sehr wenig, aber Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse auf. Das Anilin besitzt kein Drehungsvermögen. Chlor und Brom bilden damit chlor- und bromhaltige Substitutionsprodukte, die oft noch die basischen Eigenschaften und die Sättigungscapacität des ursprünglichen Anilins besitzen. Das Monochloranilin $C^{12}H^{6}ClN$, Monobromanilin $C^{12}H^{6}BrN$, und das Nitroanilin $C^{12}H^{6}(NO^{4})N$, sind Basen, die Salze bilden, so gut wie das Anilin selbst; aber Trichloranilin $C^{12}H^{4}Cl^{3}N$, Tribromanilin $C^{12}H^{4}Br^{3}N$ besitzen keine basischen Eigenschaften mehr.

Auch das Jod substituirt sich im Anilin dem Wasserstoff, und das **Monojodanilin** verbindet sich mit den Säuren. Cyan giebt aber mit dem Anilin kein Substitutionsprodukt, sondern es verbindet sich direkt mit dem Anilin unter Erhitzung und giebt eine neue krystallisirbare Basis, das **Cyanilin** $C^{12}H^{7}NCy = C^{14}H^{7}N^{2}$; dieses bildet mit den meisten Säuren wohl bestimmte und krystallisirbare Salze.

Basen, die von cyansauren oder cyanursauren Aetherarten abstammen, und in ihrem Verhalten große Analogie mit dem Ammoniak darbieten.

§ 1485. Wir werden uns erst später mit zwei isomeren Sauerstoffverbindungen des Cyans näher beschäftigen, die sich leicht in einander verwandeln lassen, nämlich **Cyansäure**

$CyO = C^2NO$ und Cyanursäure $Cy^3O^3 = C^6N^3O^3$. Beide verbinden sich mit Basen zu cyansauren und cyanursauren Salzen.

Aethylammin, $C^4H^5(NH^2)$.

§ 1486. Wird cyansaures Kali KO. CyO mit einer Auflösung von schwefelweinsaurem Kali KO. $(C^4H^5O. 2SO^3)$ destillirt, so erhält man ein Gemenge von cyansaurem und cyanursaurem Aethyloxyd, C^4H^5O. CyO und $3C^4H^5O. Cy^3O^3$. Diese beiden Aetherarten lassen sich leicht durch Destillation von einander trennen, weil das cyansaure Aethyloxyd sehr flüchtig ist, während das damit isomerische cyanursaure Aethyloxyd erst bei einer sehr hohen Temperatur destillirt. Das cyansaure Aethyloxyd löst sich in Ammoniak unter Erhitzung auf; aus der verdunsteten Lösung setzen sich schön prismatische schmelzbare, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle ab, von der Formel $C^6H^8N^2O^2$; sie entstehen also aus der Verbindung von 1 Aeq. cyansaurem Aethyloxyd $C^4H^5O.C^2NO$ mit 1 Aeq. Ammoniak, NH^3. Werden die beiden Aetherarten, sowohl cyansaures, als auch cyanursaures Aethyloxyd, mit Kali behandelt, so entsteht kohlensaures Kali und eine flüchtige Basis C^4H^7N:

$$C^4H^5O. C^2NO + 2(KO. HO) = 2(KO. CO^2) + C^4H^7N.$$

Diese Basis hat den Namen Aethylammin erhalten; die Endung in „ammin" soll hier, wie bei mehreren andern Basen, an deren Analogie mit dem Ammoniak erinnern. (Im Original ist aus demselben Grunde für diese und die zunächst dazugehörigen Basen die gemeinschaftliche Endung des Namens in „iak" z. B. Aethyliak, gewählt; die oben befolgte Benennung in „ammin" ist aber schon so allgemein in Deutschland angenommen, daß eine Aenderung nicht passend erscheint. B.) Statt der empirischen Formel C^4H^7N können wir dem Aethylammin auch die rationelle Formel $C^4H^4. NH^3$ geben und es demnach als aus 1 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Elayl C^4H^4 bestehend ansehen; wir können es auch als ein in die Aethylreihe gehö-

riges Substitutionsprodukt des Kohlenwasserstoffs C^4H^6 betrachten, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Amid (NH^2) ersetzt ist; aber diese Basis kann auch als eine einfache Verbindung von Aethyl C^4H^5 mit Amid, (NH^2) angesehen werden, $C^4H^5(NH^2)$ analog der basischen Verbindung des Aethers mit Sauerstoff C^4H^5O. (B.)

Man erhält das Aethylammin durch Destillation von cyansaurem oder cyanursaurem Aethyloxyd mit überschüssigem Kali; die dabei entweichenden Dämpfe von Aethylammin werden in einer stark erkälteten Vorlage aufgefangen, die ein wenig Wasser enthält. Das Aethylammin löst sich in dem Wasser auf und ertheilt ihm eine stark alkalische Reaction und stark ammoniakalischen Geruch, obgleich keine Spur von Ammoniak darin enthalten ist. Man sättigt die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure und verdunstet zur Krystallisation; die erhaltenen Krystalle lösen sich vollständig in absolutem Alkohol und setzen sich daraus beim Verdunsten wieder in krystallinischen Blättern ab. Dies chlorwasserstoffsaure Aethylammin $C^4H^7N.HCl$ unterscheidet sich durch seine Löslichkeit in absolutem Alkohol wesentlich vom Chlorwasserstoff-Ammoniak.

Das chlorwasserstoffsaure Aethylammin wird völlig getrocknet, mit seinem doppelten Gewichte an Aetzkalk gemengt, und dies Gemenge in ein langes an einem Ende geschlossenes Glasrohr gefüllt, so daß dies davon zur Hälfte angefüllt wird. Die andere Hälfte wird mit Stücken von geschmolzenem Kalihydrat gefüllt; ein Gasleitungsrohr führt die Dämpfe aus dem Zersetzungsrohr in eine stark abgekühlte Vorlage. Man erwärmt das Rohr gelinde, worauf das freigewordene Aethylammin destillirt und sich in der Vorlage verdichtet. Diese Darstellungsweise ist der bei der Darstellung des Ammoniaks gebräuchlichen ganz ähnlich.

Das Aethylammin ist eine farblose, sehr dünnflüssige bei $+ 18^0$ siedende Flüssigkeit; es besitzt einen äußerst durchdringenden Ammoniakgeruch und bläuet das rothe Lakmuspapier sehr kräftig; in seiner ätzenden Eigenschaft ist es dem Kali vergleichbar. Wenn man ihm einen mit Chlorwasserstoffsäure

benetzten Glasstab nähert, so bilden sich dicke weiße Nebel. Jeder Tropfen Säure, den man in dieselbe fallen läßt, verbindet sich damit unter starkem Zischen. Es entzündet sich an brennenden Körpern und brennt mit einer bläulichen Flamme. Mit Wasser mischt es sich unter Erhitzung in jedem Verhältnisse. Die wässrige Lösung verhält sich ganz ähnlich einer Ammoniaklösung. Sie fällt aus den Salzen von Magnesium, Aluminium, Mangan, Eisen, Wismuth, Chrom, Uran, Zinn, Blei, Quecksilber die Metalloxyde; die Zinksalze werden zuerst weiß gefällt, der Niederschlag ist aber im Ueberschuß des Fällungsmittels leicht löslich. Kupferoxydsalze werden bläulich weiß gefällt; ein Ueberschuß von Aethylammin löst den Niederschlag mit tiefblauer Farbe, ganz ähnlich dem Ammoniak (§ 1046).

Aethylammin giebt mit Säuren, ganz analog dem Ammoniak, krystallisirbare Salze. Es bildet selbst Verbindungen, die den Amidverbindungen (§ 514) entsprechen: eine Auflösung von Aethylammin giebt mit oxalsaurem Aethyloxyde zuerst eine trübe Mischung; unter Bildung von Alkohol scheiden sich darauf Krystallnadeln aus von der Formel $C^6H^6NO^2 = C^4H^6N. C^2O^2$, diese Verbindung entspricht also dem Oxamid $NH^2. C^2O^2$.

Methylammin, C^2H^5N oder $C^2H^3(NH^2)$.

§ 1487. Bei der Destillation von cyansaurem oder cyanursaurem Methyloxyd mit Kalilauge entweicht ein Gas, welches sich in recht stark abgekühltem Wasser in der Vorlage verdichten läßt. Das Wasser nimmt davon stark alkalische Reaction und stark ammoniakalischen Geruch an. Man sättigt diese Auflösung mit Chlorwasserstoff, verdampft zur Trockne, nimmt den Rückstand in kochendem Alkohol auf, der dann beim Erkalten perlmutterglänzende Krystallblätter von Chlorwasserstoff-Methylammin absetzt, $C^2H^5N. HCl$. Wird dies Salz mit Aetzkalk erhitzt, wie dies bei der Bereitung des Aethylammins näher beschrieben ist, so erhält man in der durch eine Kältemischung gut abgekühlten Vorlage das Methylammin als eine farblose Flüssigkeit. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur gas-

förmig und läßt sich als Gas über Quecksilber auffangen; in diesem Zustande ist es dem Ammoniakgas so ähnlich, daß es ohne sehr genaue Untersuchung gar nicht davon zu unterscheiden ist.

Das Methylammin wird bei 0° tropfbarflüssig; sein Geruch ist stark ammoniakalisch; seine Dichtigkeit ist 1,08; sein Aequivalent C^2H^5N entspricht wie beim Ammoniak 4 Vol. Gas. Das Methylammingas besitzt von allen bekannten Gasen die größte Löslichkeit: bei 12° löst 1 Vol. Wasser 1040 und bei 25° 906 Vol. jenes Gases auf. Wie das Ammoniakgas wird es von Kohle augenblicklich verschluckt; es unterscheidet sich aber von diesem letzteren dadurch, daß es sich an einem brennenden Körper entzündet und mit gelblicher Flamme brennt. Mit Metallsalzen giebt es ganz ähnliche Reactionen wie Ammoniak und Aethylammin.

Amylammin, $C^{10}H^{13}N$ oder $C^{10}H^{11}(NH^2)$.

§ 1488. Das Kartoffelfuselöl $C^{10}H^{12}O^2$ bietet, wie wir bald sehen werden, eine vollständige Analogie mit dem Methyl- und Aethylalkohol dar, wenn man die Produkte betrachtet, die es unter verschiedenen chemischen Einflüssen liefert. Es hat deßhalb den Namen Amylalkohol erhalten. Destillirt man cyansaures oder cyanursaures Amyloxyd mit Kali, so bildet sich kohlensaures Kali und es geht eine neue Basis über, das Amylammin, $C^{10}H^{13}N$, was man auch $C^{10}H^{10}.NH^3$ schreiben kann; denn der Kohlenwasserstoff $C^{10}H^{10}$ entspricht in der Amylreihe dem Elayl in der Aethylreihe. Analog dem Aethylammin $C^4H^5(NH^2)$ läßt sich das Amylammin aber auch als eine Verbindung des Amyls $C^{10}H^{11}$ mit Amid NH^2 ansehen. In dem überdestillirten Wasser ist das Amylammin aufgelöst. Man sättigt mit Chlorwasserstoff und verdampft zur Krystallisation; so erhält man das chlorwasserstoffsaure Amylammin in weißen krystallinischen Blättern, die in Wasser und Alkohol löslich sind. Dieses Salz, $C^{10}H^{13}N.HCl$, giebt durch Destil-

lation mit Kalk das Amylammin als eine farblose, stark ammoniakalisch riechende, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit.

Das Amylammin fällt alle Metallsalze, die von Ammoniak gefällt werden; mit Kupferlösungen giebt es einen Niederschlag, der sich aber erst in einem großen Ueberschusse der Basis allmählig zur blauen Flüssigkeit auflöst. Auch Chlorsilber löst sich in Amylammin, wenn auch minder leicht als in Ammoniak.

Mit den Säuren bildet das Amylammin eine große Anzahl krystallisirbarer Salze.

Butyrammin, $C^8H^{11}N$ oder $C^8H^9(NH^2)$.

§ 1489. Das Butyrammin hat zwar bisher nicht auf dieselbe Weise dargestellt werden können, wie die drei vorigen Basen; aber unter den Produkten von der trocknen Destillation thierischer Stoffe findet sich neben andern flüchtigen Basen, das Petinin $C^8H^{11}N$, welches genau die Zusammensetzung des Butyrammins besitzt; zwischen Petinin und Buttersäure $C^8H^7O^3.HO$ besteht rücksichtlich ihrer Zusammensetzung dieselbe Beziehung wie zwischen Aethylammin und Essigsäure, $C^4H^3O^3.HO$. Das Petinin ist eine farblose Flüssigkeit, von durchdringendem ammoniakalischem Geruche, die mit Säuren feste Salze bildet.

---

§ 1490. Die zuletzt beschriebenen flüchtigen Basen haben mit dem Ammoniak eine eben so große Aehnlichkeit, wie Kali und Natron mit einander haben. Ihre Zusammensetzung bietet die merkwürdige Eigenthümlichkeit dar, daß man sie betrachten kann als Verbindungen von Ammoniak mit einem Kohlenwasserstoffe. Die andern flüchtigen Basen, sowohl die natürlichen als die eben beschriebenen künstlichen, zeigen unter einander eine gewisse Aehnlichkeit in ihrer Zusammensetzung und gehören wahrscheinlich in eine Klasse, die in der Folge gewiß eine große Ausdehnung erhalten wird:

Ammoniak	NH^3,
Methylammin	$NH^3.C^2H^2$,
Aethylammin	$NH^3.C^4H^4$,
Butyrammin	$NH^3.C^8H^8$,
Amylammin	$NH^3.C^{10}H^{10}$,
Nicotin	$NH^3.C^{10}H^4$,
Anilin	$NH^3.C^{12}H^4$,
Coniin	$NH^3.C^{16}H^{12}$,
Chinolin	$NH^3.C^{18}H^4$.

Ueber einige indifferente Pflanzenstoffe.

§ 1491. Wir werden in diesem Abschnitte einige natürliche Pflanzenstoffe beschreiben, die weder einen bestimmten sauren noch basischen Charakter haben, und bis jetzt keiner größeren Reihe organischer Verbindungen mit Sicherheit angereiht werden können. Diese Substanzen sind ziemlich zahlreich; nur die am besten bekannten und wichtigsten können hier aufgeführt werden.

Piperin, $C^{34}H^{18}NO^6$.

§ 1492. Das Piperin findet sich im Pfeffer, gewöhnlich wird es aus dem weißen Pfeffer durch Ausziehen mit Alkohol dargestellt; man verdampft die Auflösung und behandelt den Rückstand mit Kalilauge, die verschiedene andere Substanzen auflöst und das Piperin allein zurückläßt. Nach der Reinigung durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Piperin in farblosen Prismen, die bei 100° schmelzen. In Wasser ist es sehr wenig, in Alkohol sehr leicht löslich. Säuren lösen es leicht auf; sie bilden aber keine beständige Verbindung mit dem Piperin; wenn die Säuren flüchtig sind, so kann man dieselben vom Piperin vollständig abdampfen, selbst beim Verdampfen unter der Luftpumpe erfolgt dies. Die

empirische Formel des Piperins ist dieselbe wie die des Morphins, $C^{34}H^{18}NO^{6}$.

Pikrotoxin, $C^{12}H^{7}O^{5}$.

§ 1493. Das Pikrotoxin ist der giftige Stoff in den Kockelskörnern oder den Saamen von Menispermum (Anamirta) Cocculus. Um es darzustellen zieht man dieselben mit Alkohol aus, destillirt den Alkohol ab und trennt das Fett durch Pressen des Rückstandes zwischen Fließpapier; man löst dann wieder auf in Alkohol, entfärbt die Lösung durch Thierkohle und erhält dann nach dem Verdunsten des Alkohols das Pikrotoxin in kleinen Nadeln krystallisirt. Das Pikrotoxin löst sich in 25 Th. siedendem Wasser, der größte Theil scheidet sich beim Erkalten wieder aus. In Alkohol ist es leicht löslich. Mit Säuren geht es keine Verbindungen ein.

Asparagin, $C^{8}H^{7}N^{2}O^{5}.HO$.

§ 1494. Der krystallisirbare indifferente Pflanzenstoff, dem man den Namen Asparagin gegeben hat, findet sich nicht allein in den Spargeln (Asparagus officinalis), sondern auch in verschiedenen andern Pflanzen; so in der Süßholzwurzel (Glycirrhiza glabra), in der Eibischwurzel (Althaea officinalis), in der Beinwellwurzel (Symphytum officinale), im Safte junger Wickenpflanzen (Vicia sativa) u. a. Gewöhnlich bedient man sich dazu der Altheewurzel, die mit einer sehr schwachen Kalkmilch kalt ausgezogen wird; aus dem klaren Auszuge wird der Kalk durch kohlensaures Ammoniak gefällt, worauf man im Dampfbade zur Syrupsdicke eindampft. Nach einigen Tagen scheiden sich körnige Krystalle von unreinem Asparagin aus, was durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

Im Saamen der Wicke ist kein Asparagin enthalten; erst mit der Keimung erscheint es im jungen Pflänzchen; bei weiterer Entwickelung der Pflanze gegen die Blüthezeit hin verschwindet es wieder. Um es daraus zu erhalten, werden die jungen Pflanzen zerschnitten und ausgepreßt, und der Saft zum Kochen

erhitzt, wodurch die Proteinstoffe coagulirt werden. Die Flüssigkeit wird bis zur Syrupsdicke eingedampft und ruhig hingestellt, wo dann allmählig das Asparagin krystallisirt; es wird durch Umkrystallisiren gereinigt.

Das Asparagin bildet schöne farblose prismatische Krystalle; es bedarf etwa 60 Th. kaltes und viel weniger heißes Wasser zur Lösung. In absolutem Alkohol und Aether ist es nicht merklich löslich. Seine wässrige Lösung röthet Lakmus schwach; in einer heißen Lösung von essigsaurem Kupferoxyd bringt es einen schönen blauen Niederschlag hervor, der eine Verbindung von Asparagin mit Kupferoxyd ist, von der Formel $CuO.C^8H^7N^2O^5$. Bei 100° getrocknet hat es die Formel $C^8H^8N^2O^6$ oder richtiger $C^8H^7N^2O^5.HO$; das krystallisirte Asparagin ist $C^8H^7N^2O^5.HO + 2HO$.

Eine Auflösung von reinem Asparagin läßt sich unzersetzt beliebig lange aufbewahren; enthält die Lösung aber noch etwas von den Stoffen, die es in der Pflanze begleiten, so geräth es in eine Art von Gährung und verwandelt sich in bernsteinsaures Ammoniak. Ein Aeq. bernsteinsaures Ammoniak enthält nämlich die Elemente von 1 Aeq. Asparagin nebst 2 Aeq. Wasser und 2 Aeq. Wasserstoff,

$$2(NH^3 + HO).C^8H^4O^6 = C^8H^8N^2O^6 + 2HO + 2H.$$

Da sich bei der Fäulniß organischer Substanzen Wasserstoff entwickelt, so ist der Zutritt des letzteren nebst Wasser zu den Bestandtheilen des Asparagins leicht erklärlich.

Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure, die frei von salpetriger Säure ist, zersetzen das Asparagin in Ammoniak und eine neue Säure, *Asparaginsäure* oder Aspartsäure genannt. Diese Säure, $C^8H^5NO^6.2HO$, ist in Wasser sehr wenig löslich, aber leicht löslich in Säuren; aus diesen Lösungen krystallisirt sie nach dem Verdunsten wieder in perlmutterglänzenden Blättern. Man erhält auch asparaginsaures Kali, wenn man Asparagin mit Kalilauge kochen läßt, wobei Ammoniak entweicht:

$$C^8H^8N^2O^6 + 2KO = C^8H^5NO^6.2KO + NH^3.$$

Behandelt man Asparagin mit Salpetersäure, die salpetrige Säure enthält, so entsteht saures äpfelsaures Ammoniak $(NH^4O + HO). C^8H^4O^8$ und Stickgas entweicht. Durch die Salpetersäure wird das Asparagin in Asparaginsäure und Ammoniak verwandelt, das Ammoniak bildet mit der salpetrigen Säure Wasser und Stickgas; die Asparaginsäure verbindet sich aber mit 2 Aeq. Wasser in statu nascenti und liefert so saures äpfelsaures Ammoniak. Es ist nämlich:

$$C^8H^5NO^6 . 2HO = (NH^4O + HO). C^8H^4O^8.$$

Man kann Asparaginsäure und Asparagin auch betrachten als Aepfelsäure, die mit 1 oder 2 Aeq. Ammoniak verbunden ist, also wie zwei Amide der Aepfelsäure. Diese Ansicht wird durch die Thatsache bestätigt, daß andere Amide, wie Oxamid, Butyramid u. s. w. mit Salpetersäure, die salpetrige Säure enthält, ähnliche Zersetzungen erleiden, wie Asparagin und Asparaginsäure, indem sie sich unter Entwickelung von Stickgas in Oxalsäure, Buttersäure, u. s. w. verwandeln.

Phloridzin, $C^{42}H^{24}O^{20}$.

§ 1495. Das Phloridzin ist in frischer Wurzelrinde von Aepfel- und Birnbäumen, Pflaumen- und Kirschbäumen enthalten. Gewöhnlich zieht man die Wurzelrinde von Aepfelbäumen mit schwachem Alkohol aus; das Phloridzin krystallisirt nach dem Abdampfen des Alkohols in seidenglänzenden Nadeln; es wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Kochendes Wasser löst das Phloridzin in beträchtlicher Menge auf, aber nach dem Erkalten vermag es kaum 1/1000 gelöst zu erhalten; Alkohol löst es leicht auf; diese Lösungen reagiren nicht auf Lakmus. Das in Alkohol gelöste Phloridzin besitzt ein Drehungsvermögen nach links. Beim Erhitzen verliert es Wasser und zersetzt sich bei etwa 200°. Verdünnte Mineralsäuren lösen in der Kälte das Phloridzin auf; beim Erhitzen wird dasselbe aber zersetzt; indem nämlich die Elemente von 2 Aeq. Wasser aufgenommen werden, zerfällt das Phloridzin in Traubenzucker

und Phloretin, $C^{30}H^{14}O^{10}$, welches sich als ein weißes Pulver abscheidet:

$$C^{42}H^{24}O^{20} + 2HO = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{30}H^{14}O^{10}.$$

Aus der alkoholischen Lösung läßt sich das Phloretin in krystallinischen Blättchen erhalten. (B.)

Glycirrhizin, $C^{36}H^{22}O^{12}.2HO$.

§ 1496. Diesen Namen hat ein sehr süß schmeckender Stoff der Süßholzwurzel (Glycirrhiza glabra) erhalten. Zu seiner Darstellung erschöpft man die Wurzel mit kaltem Wasser und dampft die Lösung ein; diese wird mit einer Säure gefällt, der flockige Niederschlag, der zu einer pechartigen Masse eintrocknet, wird in absolutem Alkohol aufgelöst; nach dem Verdunsten desselben bleibt das Glycirrhizin als eine amorphe gelbbraune Masse zurück. Das Glycirrhizin ist in kaltem Wasser wenig löslich, bei Zusatz von einer Säure ist es darin unlöslich; in absolutem Alkohol ist es in großer Menge löslich, aber unlöslich in Aether.

Nach den Analysen ist seine Formel $C^{36}H^{22}O^{12}.2HO$. Der Niederschlag, den seine Lösung mit essigsaurem Bleioxyd giebt, hat die Formel $2PbO.C^{36}H^{22}O^{12}$.

Cantharidin, $C^{10}H^{6}O^{4}$.

§ 1497. Das Cantharidin kommt zwar nicht im Pflanzenreiche, sondern nur im Thierreiche vor, es mag aber hier angereiht werden, da es später in der Thierchemie noch weniger einen passenden Platz finden würde. Das Cantharidin ist der Stoff, welchem die spanischen Fliegen oder die Canthariden ihre blasenziehende Kraft verdanken. Das reine Cantharidin zeigt diese Wirkung im höchsten Grade. Es kommt nicht nur in den eigentlichen Canthariden (Lytta vesicatoria) vor, sondern auch in andern Arten derselben Käfergattung, wie Lytta vittata und L. Gigas und selbst in andern Insectengattungen,

wie z. B. im Maiwurm (Meloë majalis). Aus den Canthariden erhält man es, wenn man sie gepulvert mit Alkohol auszieht und den Alkohol abdestillirt; es bleibt eine wässrige Flüssigkeit, auf der sich eine Oelschicht abscheidet, die beim Erkalten erstarrt. Man zieht diese Schicht mit Alkohol aus, entfärbt die Lösung mit Thierkohle; beim Verdunsten krystallisirt das Cantharidin. Seine empirische Formel ist $C^{10}H^{6}O^{4}$. Das Aequivalent ließ sich bisher nicht bestimmen, weil man noch keine feste Verbindung dieser Substanz kennt. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und fetten Oelen.

Nitrile.

§ 1498. Bei der Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf die Ammoniaksalze organischer Säuren oder auf die jenen Salzen entsprechenden Amide entsteht eine Reihe besonderer Verbindungen, die den Namen Nitrile führen. Sie entstehen in diesen Fällen, indem die Phosphorsäure den Ammoniaksalzen 4 Aeq. Wasser entzieht. Ihrer Zusammensetzung nach könnte man die Nitrile als Verbindungen von Cyanwasserstoff mit einem Kohlenwasserstoff betrachten; mit Alkalien und Wasser in Berührung nehmen sie 4 Aeq. Wasser auf: es bildet sich dann die Säure des ursprünglichen Ammoniaksalzes wieder und Ammoniak entweicht.

Acetonitril, $C^{4}H^{3}N$.

§ 1499. Durch Destillation von krystallisirtem essigsauren Ammoniak mit wasserfreier Phosphorsäure erhält man ein Destillat, was sich in jedem Verhältnisse in Wasser löst. Zur Reinigung läßt man es zuerst über Chlorcalcium stehen, darauf wird es über Chlorcalcium, dann über gebrannte Magnesia destillirt. Es siedet bei 77°; das Aequivalent $C^{4}H^{3}N$ entspricht 4 Vol. Dampf. Aus diesem Acetonitril erzeugen

sich in Berührung mit Kalihydrat Ammoniak und Essigsäure wieder:

$$C^4H^3N + KO + 3HO = KO. C^4H^3O^3 + NH^3.$$

Kalium zersetzt es in der Kälte; es bildet sich Cyankalium unter Entwickelung von Wasserstoffgas und Kohlenwasserstoffgas.

Das Acetonitril scheint identisch mit dem Cyanmethyl $C^2H^3. C^2N$ zu sein; aber die Alkalien wirken auf das Acetonitril nicht wie auf andere Methylverbindungen.

Noch besser als vorher angegeben wurde, erhält man das Acetonitril durch Destillation von Acetamid $C^4H^3O^2. NH^2$ mit wasserfreier Phosphorsäure. Das Acetamid bildet sich bei der Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf essigsaures Aethyloxyd; es krystallisirt in farblosen prismatischen Nadeln, schmilzt bei 78° und siedet bei 220°.

Chloressigsaures Ammoniumoxyd $NH^4O. C^4Cl^3O^3$, so wie Chloracetamid $C^4Cl^3O^3. NH^2$ geben mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt Trichloracetonitril, C^4Cl^3N, welches bei 81° siedet; mit Alkalien zersetzt sich dieses in Ammoniak und Chloressigsäure.

Butyronitril, C^8H^7N.

§ 1500. Buttersaures Ammoniumoxyd oder Butyramid, mit wasserfreier Phosphorsäure erhitzt liefern Butyronitril C^8H^7N, eine ölartige, bei 118,5° siedende Flüssigkeit. Mit Kalium giebt es Cyankalium, Wasserstoff und einen besondern Kohlenwasserstoff. Seine Formel C^8H^7N entspricht 4 Vol. Dampf.

Valeronitril, $C^{10}H^9N$.

§ 1501. Durch Destillation von Valeramid mit wasserfreier Phosphorsäure erhält man das Valeronitril als eine farblose bei 125° siedende Flüssigkeit. Mit Kalium bildet es

unter Entwickelung von Wasserstoffgas Cyankalium und einen neuen Kohlenwasserstoff. *)

---

*) Vom Acetonitril ist dessen vollständige Identität mit dem Methylcyanür nachgewiesen; mag diese Verbindung auf die beim Acetonitril (§ 1499) oder auf die beim Methylcyanür (§ 1424) angegebene Weise bereitet sein, so zeigen die so erhaltenen Substanzen, falls sie nur gehörig gereinigt sind, völlige Identität sowohl in Betreff der Eigenschaften, als auch in Betreff der Zusammensetzung. Das Acetonitril ist demnach nicht als eine Verbindung besonderer Art zu betrachten, sondern es tritt als Methylcyanür $C^2H^3 . Cy = C^2H^3 . C^2N$ in die Methylreihe. Die beiden Entstehungsweisen dieser Verbindung werden durch folgende beiden Gleichungen ausgedrückt:

$$C^2H^3O . SO^3 + KCy = C^2H^3 . Cy + KO . SO_3 \quad (\S\ 1424)$$

$$C^4H^3O^3 . NH^4O - 4HO = C^2H^3 . Cy \quad (\S\ 1499)$$

Ebenso ist die Identität des Aethylcyanürs C^4H^5Cy (§ 1360) mit dem hier nicht beschriebenen Metacetonitril C^6H^5N nachgewiesen; welches letztere aus metacetonsaurem Ammoniumoxyd $NH^4O . C^6H^5O^3$ eben so entsteht, wie das Methylcyanür aus essigsaurem Ammoniumoxyd, $NH^4O . C^4H^3O_3$.

Ferner muß hier noch bemerkt werden, daß auch das ameisensaure Ammoniumoxyd durch Erhitzen in Cyanwasserstoff und in Wasser zerfällt. $NH^4O . C^2HO^3 = 4HO + HCy$; wollte man nun die Nitrile als besondere Verbindungen gelten lassen, so müßte man die Blausäure, HCy, als das Nitril der Ameisensäure betrachten, und nicht als Wasserstoffcyanür.

Es hat sich daraus das allgemeine Resultat ergeben: Wenn wir den Ammoniaksalzen derjenigen Reihe von organischen Säuren, die von der Ameisensäure beginnend, in jedem folgenden Gliede C^2H^2 mehr als das vorhergehende Glied enthalten, 4 Aeq. Wasser ohne weitergehende Zersetzung entziehen können, so erhalten wir jedesmal die Cyanverbindung eines bestimmten der Säure des Salzes entsprechenden Radicales.

$$NH^4O . C^2HO_3 - 4HO = HCy$$

$$NH^4O . C^4H^3O_3 - 4HO = C^2H^3Cy$$

$$NH^4O . C^6H^5O^3 - 4HO = C^4H^5Cy$$

$$NH^4O . C^8H^7O^3 - 4HO = C^6H^7Cy$$

$$NH^4O . C^{10}H^9O^3 - 4HO = C^8H^9Cy.$$

B.

Cyanverbindungen.

§ 1502. Cyan findet sich stets unter den Zersetzungsprodukten organischer stickstoffhaltiger Körper, wenn letztere in Berührung mit Alkalien erhitzt werden. Die Betrachtung des Cyans und seiner zahlreichen Verbindungen gehört zwar eigentlich erst hierher in die organische Chemie; aber die große Wichtigkeit dieser Verbindungen bei vielen Untersuchungen unorganischer Stoffe fordert wenigstens theilweise ihre Betrachtung schon früher. Dieser Grund nöthigte uns schon im ersten Theile Cyan und Cyanwasserstoffsäure zu beschreiben. Wir sahen dort, daß sich das Cyan ähnlich wie die einfachen Salzbilder, wie Chlor, mit andern Körpern verbindet; wir beschrieben dort genauer seine hauptsächlichsten Verbindungen mit den Metallen, die einfachen und vielfachen Cyanüre, worunter sich Körper finden, die theils für die analytische Chemie, theils für die Industrie, zumal für die Färberei, von großer Wichtigkeit sind. Es bleiben uns jetzt noch die Verbindungen des Cyans mit mehreren Metalloiden, nämlich mit Chlor, Jod, Sauerstoff, Schwefel, so wie einige zusammengesetztere Körper von besonderem wissenschaftlichen Interesse zu betrachten übrig.

Verbindungen des Cyans mit Chlor.

§ 1503. Man kennt nur zwei Verbindungen des Cyans mit Chlor; beide haben ganz gleiche Elementar-Zusammensetzung, aber sie unterscheiden sich vollständig durch ihre Eigenschaften; die eine ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, die andere ist ein fester Körper, der erst bei 200° siedet. Das gasförmige Cyanchlorid CyCl oder C^2NCl erhält man, wenn Chlor auf feuchtes Cyanquecksilber HgCy einwirkt; folgende Gleichung drückt diese Zersetzung aus:

$$HgCy + 2\,Cl = HgCl + CyCl.$$

Es bildet sich auch, wenn durch verdünnte Cyanwasserstoffsäure ein Strom von Chlorgas geleitet wird; das in der

Flüssigkeit gelöste Chlorcyangas entwickelt sich beim schwachen Erwärmen der Flüssigkeit; das Gas wird dann über Chlorcalcium getrocknet. Es ist ein farbloses Gas, von starkem zu Thränen reizendem Geruche; es wird bei —12° tropfbarflüssig und erstarrt bei —18°. So geht dieser Körper innerhalb sehr enger Temperaturgrenzen durch alle drei Aggregatzustände. Wasser löst davon sein 25faches Volumen, Alkohol 100 und Aether 50 Vol. Das flüssige Cyanchlorid geht leicht in das feste Cyanchlorid über. In einem vor der Lampe geschlossenen Glasrohr erleidet es anfangs keine Veränderung, und wenn man die Spitze des Rohrs abbricht, so entweicht das Ganze als Gas. Hat man das verschlossene Rohr aber nur einige Tage aufbewahrt, so sieht man, daß sich lange prismatische Krystalle darin entwickeln, worein endlich die ganze Masse übergeht. Bricht man dann die Spitze des Rohrs ab, so entwickelt sich kein Gas mehr und man findet im Rohr nur noch Krystalle, die bei 140° schmelzen und bei 190° sieden. Das Cyanchlorid bildet sich direkt, wenn man wasserfreie Blausäure in einen mit trocknem Chlorgas gefüllten Kolben gießt und diesen in die Sonne stellt. Die Dampfdichte des festen Cyanchlorids ist dreimal so groß, wie die des gasförmigen. Man giebt deßhalb dem gasförmigen die Formel $CyCl$, dem festen aber die Formel Cy^3Cl^3. Die Aequivalente dieser Körper entsprechen 4 Vol. Dampf. Man könnte diese beiden Chlorverbindungen, analog zwei entsprechenden Sauerstoffverbindungen des Cyans, die eine gasförmige $CyCl$ Cyanchlorid, die andere feste Cy^3Cl^3 Cyanurchlorid nennen. (V.) Mit Ammoniak bilden beide feste Verbindungen nach den Formeln:

Cyanchlorid-Ammoniak . .	$2NH^3 . CyCl$
Cyanurchlorid-Ammoniak .	$3NH^3 . Cy^3Cl^3$.

Das erste ist in Wasser löslich, das zweite unlöslich.

Auch mit Brom und Jod sind Verbindungen des Cyans bekannt.

Verbindungen des Cyans mit Sauerstoff.

§ 1504. Man kennt 4 isomerische Verbindungen des Cyans mit Sauerstoff: Cyansäure, Cyanursäure, Cyamelid und Knallsäure; die beiden ersten scheinen sich zu einander zu verhalten, wie die beiden Chloride.

Cyanurchlorid zersetzt sich mit Wasser in Chlorwasserstoffsäure und in eine feste weiße Substanz, Cyanursäure Cy^3O^3:

$$Cy^3Cl^3 + 3HO = 3HCl + Cy^3O^3.$$

Dieselbe Verbindung entsteht auch unter sehr vielen andern Umständen; vorzüglich bei der Zersetzung gewisser Stoffe, die ursprünglich aus thierischen Organismen abstammen. Aus der Lösung in kochendem Wasser scheidet sie sich krystallinisch ab; diese Krystalle sind wasserhaltig; nämlich $Cy^3O^3 . 7HO$; nach dem Trocknen bei 100° ist ihre Formel $Cy^3O^3 . 3HO$. Die Säure, die sich aus einer Auflösung in Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure absetzt, hat ebenfalls diese letzte Formel. Die 3 Aeq. Wasser sind dann basisches Wasser, was sich nicht durch Trocknen, sondern nur durch Basen austreiben läßt; man kennt wirklich drei Reihen von cyanursauren Salzen, deren allgemeine Formeln folgende sind:

$$(KO + 2HO) . Cy^3O^3, \quad (2KO + HO) . Cy^3O^3, \quad 3KO . Cy^3O^3.$$

Die Cyanursäure ist also eine dreibasische Säure.

Die Cyanursäure läßt sich vollständig destilliren; dabei erleidet sie aber eine völlige Verwandlung; denn das Destillat ist eine sehr flüchtige Flüssigkeit, deren Geruch an concentrirte Essigsäure erinnert; sie röthet Lakmus kräftig und verhält sich wie eine starke Säure. In ihrer Zusammensetzung kommt sie mit der bei 100° getrockneten Cyanursäure überein, da sie aber nur eine Reihe von Salzen bildet, so muß sie als eine einbasische Säure betrachtet werden. Diese Säure nennt man Cyansäure und giebt ihr die Formel $CyO.HO$ und den Salzen die allgemeine Formel $RO.CyO$.

Die Cyansäure verwandelt sich von selbst in einen mit ihr isomerischen Körper, das Cyamelid; bei sehr niedriger Tem-

peratur erfolgt zwar diese Umwandlung nicht; bei gewöhnlicher Temperatur trübt sich die Flüssigkeit aber sehr bald, sie erhitzt sich von selbst und verwandelt sich in eine porcellanartige Masse; dies ist das Cyamelid, eine ganz indifferente Substanz; unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; durch Destillation läßt sie sich wieder in Cyansäure verwandeln.

Die Cyansäure kann auch direkt in Cyanursäure übergehn; man braucht nur eine concentrirte Lösung von cyansaurem Kali mit etwas Salpetersäure oder Essigsäure zu versetzen, so wird das cyansaure Salz in ein cyanursaures verwandelt.

Cyansäure kann auf mehrfache Weise dargestellt werden:

1) Wenn Cyangas in eine Lösung von reinem oder kohsaurem Kali geleitet wird, so bildet sich neben Cyankalium auch cyansaures Kali, ganz ähnlich wie sich bei der Wirkung des Chlors auf Kali unterchlorigsaures Kali (§ 456) bildet:

$$2KO + 2Cy = KO.\ CyO + KCy.$$

2) Man erhitzt ein Gemenge von Ferrocyankalium mit salpetersaurem Kali oder mit Mangansuperoxyd. Das cyansaure Kali erhält man durch Rösten und gelindes Glühen von 6 Th. entwässertem Blutlaugensalz mit 2 Th. trocknem kohlensaurem Kali mit 8 Th. recht fein gepulvertem Braunstein, bis eine gelöste Probe mit Eisensalzen keinen blauen Niederschlag mehr hervorbringt. Aus der gepulverten Masse löst siedender Alkohol das cyansaure Kali auf, was dann beim Erkalten in feinen Blättchen krystallisirt. (B.)

3) Durch Eintragen von Bleioxyd in rothglühend schmelzendes Ferrocyankalium, so lange als noch das Bleioxyd zu Metall reducirt wird, und Ausziehen der Masse mit Alkohol erhält man ebenfalls cyansaures Kali.

Die vierte isomerische Modification der Cyansäure ist die **Knallsäure**, die sich unter ganz besonderen Umständen bildet. Wird Silber oder Quecksilber in einer Retorte mit einer Mischung aus Alkohol und Salpetersäure übergossen, so erfolgt eine sehr stürmische Einwirkung; in der Vorlage verdichten sich verschiedene Oxydationsprodukte des Alkohols, worunter Aldehyd, Essigsäure, Ameisensäure, ferner essigsaures, ameisensaures

und salpetrigsaures Aethyloxyd zu bemerken sind. In der Retorte setzt sich ein krystallisirtes Salz ab, nämlich knallsaures Silber- oder Quecksilberoxyd.

Die Knallsäure hat dieselbe Zusammensetzung, wie die Cyansäure und die Cyanursäure; aber sie ist zweibasisch; ihre Formel ist $2HO. Cy^2O^2$; sie bildet nämlich 2 Reihen von Salzen, deren allgemeine Formeln folgende sind: $(RO + HO). Cy^2O^2$ und $2RO. Cy^2O^2$. Das knallsaure Silberoxyd ist $2AgO. Cy^2O^2$ und das knallsaure Quecksilberoxyd, gewöhnlich Knallquecksilber genannt, ist $2HgO. Cy^2O^2$; aus der Auflösung des Knallsilbers läßt sich durch Kali nur die Hälfte des Silberoxydes ausfällen, man erhält dann die Doppelverbindung $(AgO + KO). Cy^2O^2$.

Die trocknen knallsauren Salze verpuffen sowohl durch Druck, als durch Erhitzen mit furchtbarer Heftigkeit, so daß jede Manipulation dieser Präparate ohne die größte Vorsicht sehr gefährlich ist. Das Knallquecksilber dient zur Bereitung von Zündhütchen für Percussionsgewehre. Man erhält es im Großen durch Auflösung von 1 Th. Quecksilber in 12 Th. Salpetersäure von 1,36 Dichtigkeit; die Auflösung wird mit 11 Th. Alkohol von 0,80 versetzt und in einer Retorte gelinde erwärmt, um die Destillationsprodukte, die sich entwickeln, zu verdichten und bei einer neuen Bereitung statt Alkohol wieder zu benutzen. In der Vorlage scheidet sich beim Erkalten krystallisirtes Knallsilber aus.

Sulfocyanmetalle und Sulfocyanwasserstoffsäure.

§ 1505. Wenn man ein inniges Gemenge von 2 Th. Ferrocyankalium mit 1 Th. Schwefel zum Dunkelrothglühen erhitzt und die Masse mit siedendem Alkohol auszieht, so setzen sich beim Erkalten feine Nadeln ab, nämlich Sulfocyankalium, **KS. CyS**, was man als dem cyansauren Kali analog betrachten kann, indem darin statt 2 Aeq. Sauerstoff 2 Aeq. Schwefel enthalten sind. Noch reichlichere Ausbeute erhält man durch Erhitzen von 46 Th. Ferrocyankalium mit 17 Th. kohlensaurem

Kali und 16 Th. Schwefel; worauf die Masse mit siedendem Alkohol ausgezogen wird.

Durch Destillation von Sulfocyankalium mit Phosphorsäure erhält man Sulfocyanwasserstoffsäure CyS. HS, auch Schwefelblausäure genannt; ein großer Theil der Säure wird aber dabei zersetzt; man kann auch aus dem Sulfocyankalium durch Fällung mit essigsaurem Bleioxyd Sulfocyanblei PbS. CyS als ein weißes Pulver fällen, und dieses durch Schwefelwasserstoff zersetzen; man erhält dann eine farblose, Lakmus stark röthende, sauer schmeckende Flüssigkeit, die ähnlich wie Essigsäure riecht.

Da nun die Verbindungen, in denen wir unbezweifelt Schwefelwasserstoff, HS, enthalten annehmen müssen, schon durch ihren Geruch und Geschmack dessen Anwesenheit zu erkennen geben, so ist es auffallend, bei der Sulfocyanwasserstoffsäure nichts von ähnlichen Eigenschaften wahrzunehmen. Wenn ferner im Sulfocyanblei wirklich Schwefelblei PbS als Sulfobasis existirte und mit dem elektronegativen Sulfide CyS zu einem Schwefelsalze verbunden wäre, so sieht man nicht ein, warum das kräftig basische Schwefelblei durch den sehr schwach basischen oder vielmehr zu den Sulfiden gehörigen Schwefelwasserstoff abgeschieden wird. Die meisten Chemiker folgen deßhalb der Ansicht, daß die Sulfocyanwasserstoffsäure keine Verbindung von Schwefelwasserstoff ist, sondern die Wasserstoffsäure eines zusammengesetzten Salzbilders, dessen Formel C^2NS^2 oder CyS^2 die Säure ist also $H. CyS^2 = H. C^2NS^2$. Dies Radical der Wasserstoffsäure, was freilich noch nicht isolirt ist, nennt man Sulfocyan oder Rhodan. Die Formel des Sulfocyankaliums oder Rhodankaliums ist dann nicht die eines Schwefelsalzes KS. CyS, sondern die eines Haloides $K. CyS^2$; statt PbS.CyS erhält das Sulfocyanblei die Formel $Pb. CyS^2$; nach dieser Formel ist die Zersetzung des Salzes durch Schwefelwasserstoff leicht erklärlich, indem sich dabei Schwefelblei bildet und dann abscheidet. (B.)

Die Sulfocyanwasserstoffsäure wie auch die alkalischen Sulfocyanmetalle geben mit Eisenoxydsalzen einen blutrothen

Niederschlag; was häufig als charakteristische Reaction für diese Salze benutzt wird.

Wird die Auflösung von Sulfocyankalium mit ihrem 6 bis 8fachen Volum concentrirter Chlorwasserstoffsäure versetzt, so setzen sich kleine weiße Nadeln ab, die mit etwas kaltem Wasser abgewaschen, eine neue Säure, die Hypersulfocyan- oder Xanthanwasserstoffsäure $H.CyS^3$ darstellen. (B.) Sie kann durch Lösen in kaltem Wasser umkrystallisirt werden. Es ist eine schwache Säure, die sich in einigen Fällen direkt und unzersetzt mit Basen verbindet, in andern Fällen aber zersetzt wird. Xanthan- und Rhodanammonium, wie auch Xanthanwasserstoffsäure liefern beim Erhitzen zahlreiche neue aber wenig bekannte Substanzen.

Aetherische Oele.

§ 1506. Das Pflanzenreich liefert eine große Anzahl flüchtiger Stoffe, die meistens einen starken oft angenehmen Geruch besitzen; sie sind größtentheils bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, einige schmelzen erst bei höheren Temperaturen; in Wasser lösen sie sich nur in geringer Menge; theils sinken sie im Wasser unter, theils und zwar meistens schwimmen sie auf dem Wasser. Man nennt diese Substanzen ätherische Oele. Sie werden aus den Pflanzentheilen durch Destillation mit Wasser gewonnen. Mit den Wasserdämpfen geht auch das ätherische Oel über; da letzteres aber meistens schwerflüchtiger ist als Wasser, so steigt die Menge des mit dem Wasser übergehenden Oeles um so höher, je geringer die Differenz der Siedepunkte beider Flüssigkeiten ist. Um die leichten ätherischen Oele aus dem mitdestillirenden Wasser zu sammeln, bedient man sich einer sogenannten Florentiner Flasche (Fig. 663). Die kegelförmige Flasche A hat dicht über dem Boden ein schnabelförmig gebogenes Ab-

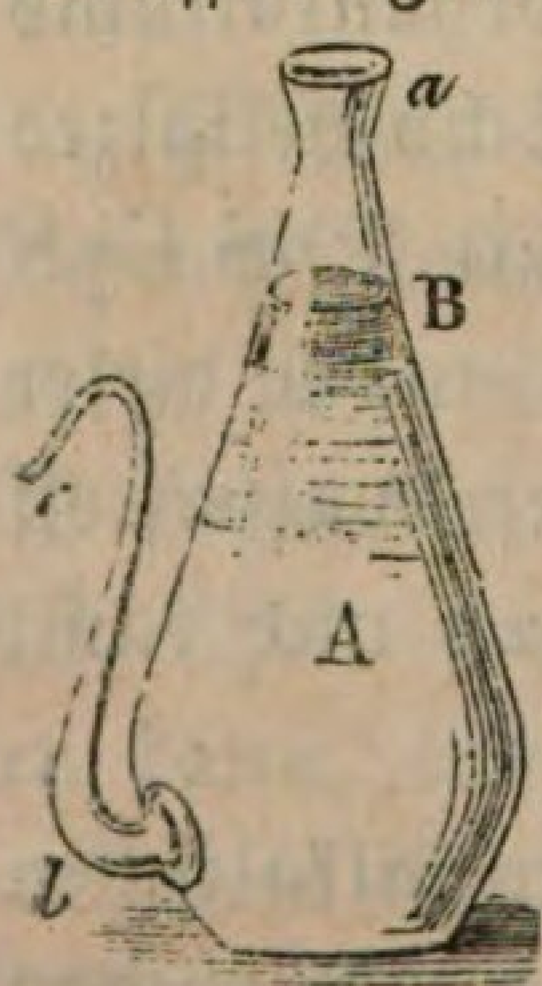


Fig. 663.

flußrohr bc, dessen höchster Theil nicht bis zum Niveau B der Flüssigkeit in der Flasche emporragt. Das überdestillirte Wasser und Oel fließt durch die Oeffnung a in die Flasche, die vorher bis etwas über die Höhe der Stelle, wo das Abflußrohr befestigt ist, mit Wasser gefüllt wird. Das ätherische Oel sammelt sich bald als ölige Schicht oben und das Wasser unten; sobald das Wasser in der Flasche bis über das Niveau der Mündung c gestiegen ist, so fängt das Wasser an aus c auszufließen. Das ätherische Oel sammelt sich aber in dem verengten Halse der Flasche; wenn es sich hinlänglich angesammelt hat, wird es mit einer Pipette abgehoben. Da bei der Destillation aus einer gewöhnlichen Blase mit Helm leicht der Uebelstand eintritt, daß sich die Pflanzentheile am Boden der Blase festsetzen und verbrennen, so bedient man sich entweder eines Fasses mit doppeltem Boden: über dem eigentlichen Boden befindet sich etwa 1—2 Fuß hoch ein zweiter durchlöcherter Boden, auf den die betreffenden Pflanzentheile geschüttet werden; dicht über dem unteren Boden mündet ein Dampfrohr, welches den Dampf aus einem Dampfkessel in das Faß leitet; indem der Dampf durch die auf dem durchlöcherten falschen Boden ruhenden Pflanzentheile emporsteigt, führt er deren ätherisches Oel mit sich durch ein Rohr, welches im Deckel des Fasses befestigt ist und die Dämpfe von Wasser mit ätherischem Oel beladen in einen Kühlapparat zur Verdichtung führt. Bisweilen hängt man die Pflanzentheile auch einfach in einem Sacke in dem oberen Theil der Destillirblase so auf, daß die entwickelten Wasserdämpfe stets durch sie hindurchströmen müssen.

Manche Pflanzentheile enthalten nur wenig ätherisches Oel, so daß das überströmende Wasser alles auflöst und kein Oel abgeschieden wird; ein solches Wasser besitzt dann häufig den Geruch der Früchte, Blüthen, Blätter, u. s. w. wovon es erhalten ist; so, z. B. das Orangeblüthenwasser, u. v. a.

Auch wenn das ätherische Oel einen sehr hohen Siedepunkt hat, so pflegt mit dem Wasser nur so viel ätherisches Oel überzugehn, als sich im Wasser lösen kann; will man das Oel aber gewinnen, so destillirt man die Blüthen, oder

Früchte u. s. w. mit einer gesättigten Salzlösung statt mit reinem Wasser; die Flüssigkeit siedet dann bei 110°, wo nun natürlich die Tension des Oeles und die überdestillirende Menge des Oeles viel beträchtlicher ist, als bei der Destillation mit reinem Wasser.

Aus manchen Blüthen läßt sich der riechende Stoff nicht durch Destillation als ätherisches Oel gewinnen, weil entweder dieser Stoff an sich schon durch Erhitzen verändert wird, oder weil er durch andere ihn begleitende Stoffe so verändert wird, daß das destillirte ätherische Oel durchaus nicht den Geruch der Blumen darbietet. Man zieht dann das ätherische Oel mit einem fetten Oele aus, indem man die Blüthen in dünnen Schichten auf wollene Tücher ausbreitet, die mit einem geruchlosen fetten Oele getränkt sind. Nachdem man solche wechselweise auf einander gepackte Schichten einige Zeit hat liegen lassen, werden sie in einer Presse ausgepreßt.

Die ätherischen Oele sind sowohl nach ihrer Zusammensetzung, als nach ihrem chemischen Verhalten sehr verschieden; wenn man ihre Zersetzungsprodukte beachtet, so sieht man sich genöthigt, sie in die verschiedensten Gruppen der organischen Körper zu vertheilen. Viele ätherische Oele enthalten nur Kohlenstoff und Wasserstoff, viele auch Sauerstoff, und einige auch Schwefel. Nach dieser Art der Zusammensetzung zerfallen die flüchtigen Oele in 3 Klassen: 1) Kohlenwasserstoffe, 2) sauerstoffhaltige Oele, 3) schwefelhaltige Oele.

Die natürlichen Kohlenwasserstoffe.

§ 1507. Die meisten flüchtigen Oele, die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, entsprechen der Formel C^5H^4; so begegnen wir hier zahlreichen isomerischen Substanzen, die sich oft auch in ihren chemischen Eigenschaften so ähnlich sind, daß man zu sehr feinen Unterscheidungsmerkmalen seine Zuflucht nehmen muß, wenn man ihre Verschiedenheit nachweisen will. Ihre Veränderlichkeit ist so groß, daß oft schon eine Destillation im Stande ist dem Körper wesentlich andere Ei=

genschaften zu ertheilen; oft erfolgt dieses auch, wenn ein solches Oel zuerst in eine Verbindung eingeführt und darauf wieder abgeschieden wird.

Terpenthinoel oder Terebinthen, $C^{20}H^{16}$.

§ 1508. Dieses ist wegen seiner vielfachen technischen Anwendung das wichtigste von allen ätherischen Oelen; es dient zur Bereitung von Firnissen, überhaupt wird es zur Auflösung vieler Stoffe angewandt, die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in einer dünnen Schicht auf der Oberfläche von Körpern zurückbleiben sollen.

Aus den Stämmen der zur Familie der Coniferen gehörigen Bäume, Fichten, Tannen, Lärchen, schwitzt eine klebrige Masse hervor, der sogenannte Terpenthin, der hauptsächlich aus einem Harze, Colophon, gelöst in Terpenthinöl besteht. Wird dieser Terpenthin mit Wasser destillirt, so wird mit den Wasserdämpfen der größte Theil des Oels übergeführt; das so gewonnene rohe Terpenthinöl enthält gewöhnlich etwas Harz, was durch Oxydation des Oeles an der Luft gebildet ist. Um es davon zu reinigen, wird es von Neuem mit Wasser destillirt und über Chlorcalcium getrocknet. Endlich wird es noch einmal für sich destillirt, wobei man aber den Luftzutritt möglichst abzuhalten sucht.

Dies ätherische Oel, welches aus den verschiedenen Terpenthinsorten des Handels gewonnen wird, ist keineswegs alles einerlei; sondern es ist je nach der Species, woraus es abstammt, verschieden. Das französische Terpenthinöl, von der im südlichen Frankreich wachsenden Pinus maritima gewonnen, ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, von charakteristischem Geruche und scharfem brennenden Geschmack. Seine Dichtigkeit ist bei 0° 0,875. Seine Dampfdichte ist 4,76. Wenn wir annehmen, daß sein Aequivalent 4 Vol. Dampf entspricht, wie dies bei den bisher betrachteten Kohlenwasserstoffen der Fall war, so muß man ihm die Formel $C^{20}H^{16}$ geben. Es siedet bei 150°, aber selten constant. Eben so wenig ist das Drehungs-

vermögen der Polarisationsebene nach links o stets gleich stark; manches Terpenthinöl, vorzüglich das in England häufig angewandte Oel von Pinus taeda aus Carolina stammend, dreht sogar nach links; ja ein und dasselbe Oel nimmt durch wiederholte Destillation ein anderes Drehungsvermögen an, so daß sich die Molecularconstitution des Terpenthinöls schon bei der Destillation zu ändern scheint. Sehr auffallend werden diese Veränderungen, wenn die Destillation unter höherem Drucke, also auch bei höherer Temperatur Statt findet. Wenn man Terpenthinöl unter einem Drucke von 8—10 Atmosphären einige Stunden kochen läßt, so wird es mehr als zur Hälfte in ein isomerisches Produkt verwandelt, das erst bei 240° siedet.

In Wasser ist das Terpenthinöl nur in sehr geringer Menge löslich, es ertheilt ihm aber seinen charakteristischen Geruch; reichlicher löst es sich in Alkohol, noch mehr in Aether und vorzüglich in fetten Oelen. Es löst Schwefel und Phosphor, sowie zahlreiche organische Stoffe auf, die sich sonst durch Schwerlöslichkeit in andern Flüssigkeiten auszeichnen.

§ 1509. Bleibt das Terpenthinöl lange Zeit der Luft ausgesetzt, so setzt es farblose Krystalle ab, die man unpassender Weise Terpenthinölhydrat genannt hat, weil ihre Zusammensetzung der Formel $C^{20}H^{16}.6HO$ entspricht. Um diese Krystalle in etwas größerer Menge zu erhalten, stellt man ein Gemenge von 8 Th. Terpenthinöl, 2 Th. gewöhnliche Salpetersäure und 1 Th. Alkohol von 0,80 mehrere Monate an einen temperirten Ort und schüttelt häufig um; die abgesetzte krystallinische Masse wird durch Auspressen zwischen Fließpapier gereinigt und darauf durch Auflösen in heißem Wasser oder besser in heißem Alkohol umkrystallisirt. So erhält man große farblose orthorhombische Krystalle, die bei 103° schmelzen und bei etwas höherer Temperatur 2 Aeq. Wasser verlieren.

Da diese 2 Aeq. Wasser schon entweichen, wenn die zuerst über Chlorcalcium lufttrocken gemachten Krystalle unter eine Glocke mit concentrirter Schwefelsäure gestellt werden, so darf man dies Wasser nur als Krystallwasser ansehen, zumal da es schon von der Luft wieder mit großer Begierde angezogen wird.

In einem Strome von Gas oder Wasserdampf ist es unzersetzt flüchtig. Werden die Krystalle aber mit Wasser zum Kochen erhitzt, dem auch nur äußerst wenig von einer stärkeren Säure z. B. $^1/_{100}$ conc. Schwefelsäure zugesetzt ist, so wird die ganze Menge der Krystalle in ein mit dem Wasser überdestillirendes angenehm riechendes Oel verwandelt, dessen Zusammensetzung durch die Formel $C^{20}H^{16}. HO$ ausgedrückt wird.

Man hat diese Entstehung des Oeles aus den Krystallen, durch die Wirkung so geringer Mengen von Säuren, mit der Bildung des Aethers aus dem Alkohol verglichen: das Terpinol genannte Oel, $C^{20}H^{16}. HO$, sollte dem Aether, C^4H^5O analog als $C^{20}H^{17}O$ zu betrachten sein und die Krystalle, $C^{20}H^{16}. 6HO$ Terpalkon genannt, wären dem Alkohol $C^4H^5O + HO$, analog, als $(C^{20}H^{17}O. 3HO) + 2HO$ anzusehen. (B.)

§ 1510. Terpenthinöl absorbirt Chlorwasserstoffgas unter starker Erhitzung in sehr großer Menge; die damit gesättigte Flüssigkeit setzt beim Erkalten, je nach der Beschaffenheit des angewandten Oeles, Krystalle in sehr wechselnder Menge ab, die aus siedendem Alkohol noch einmal umkrystallisirt werden. Diese Krystalle schmelzen bei 150°; bei 170° siedet die Flüssigkeit, doch gleichzeitig zersetzt sie sich. Die Formel dieser Krystalle, die man früher künstlichen Campher nannte, ist $C^{20}H^{16}.HCl$.

Dies Chlorwasserstoff-Terpenthinöl lenkt die Polarisationsebene nach links ab. Die bei Bereitung der Krystalle über diesen stehende Flüssigkeit ist ebenfalls ein Chlorwasserstoff-Terpenthinöl von derselben Zusammensetzung, wie das krystallisirte, es erstarrt aber nicht bei starker Kälte.

Leitet man Terpenthinöldampf über rothglühenden Aetzkalk, so erhält man einen flüssigen Kohlenwasserstoff, der dieselbe Zusammensetzung und denselben Siedepunkt besitzt, wie das ursprüngliche Terpenthinöl, der sich aber dadurch unterscheidet, daß er gar kein Drehungsvermögen im polarisirten Lichte zeigt. Man hat denselben Camphylen genannt. Es verbindet sich auch mit trocknem Chlorwasserstoffgas und giebt damit eine feste und eine flüssige Verbindung; wonach man annehmen

muß, daß das Camphylen wenigstens aus zwei verschiedenen Flüssigkeiten besteht, wie das Terpenthinöl selbst. Wenn man das flüssige Chlorwasserstoff-Terpenthinöl über glühenden Kalk leitet, so erhält man ein Oel ohne Drehungsvermögen, was aber mit Chlorwasserstoff nur eine flüssige Verbindung giebt; dieser Kohlenwasserstoff hat den Namen Terebylen erhalten. Bromwasserstoff und Jodwasserstoff geben ganz ähnliche Verbindungen mit jenen Kohlenwasserstoffen wie Chlorwasserstoff.

§ 1511. Durch die Berührung mit concentrirter Schwefelsäure wird das Terpenthinöl in sehr merkwürdige isomerische Modificationen verwandelt. Mengt man in einem beständig abgekühlten Kolben Terpenthinöl mit etwa 1/20 seines Gewichtes Schwefelsäure, so erhält man nach 24 Stunden und häufigem Umschütteln eine rothe zähe Masse. Nach einiger Ruhe gießt man das obenaufschwimmende Oel von dem schwarzen säurehaltigem Rückstande ab. Wenn man dann das abgegossene Oel destillirt, so entwickelt sich zuerst etwas schweflige Säure und darauf ein Oel, welches dieselbe Zusammensetzung, dieselbe Dichtigkeit, denselben Siedepunkt hat, wie das Terpenthinöl, aber es besitzt gar kein Drehungsvermögen und giebt mit Chlorwasserstoffgas eine Verbindung $2C^{20}H^{16}.HCl$, die also nur halb so viel Chlorwasserstoff enthält als das Chlorwasserstoff-Terpenthinöl. Man hat dies Oel Tereben genannt.

Das durch Schwefelsäure veränderte Oel besteht aber nicht allein aus Tereben; denn wenn nach der Destillation des Terebens die Temperatur auf 310° gesteigert wird, so erhält man ein dickflüssiges Oel, was durch Destillation über Antimonkalium (§ 1017) entfärbt wird. Dieses Oel besitzt einen ausgezeichneten Dichroismus. Bei durchfallendem Lichte ist es farblos; dagegen ist das schief reflectirte Licht, vorzüglich wenn es unter gewissen Einfallswinkeln zurückgeworfen wird, schön indigblau. Bei 9° ist seine Dichtigkeit 0,940; es besitzt kein Drehungsvermögen; Chlorwasserstoffgas wird davon reichlich absorbirt, ohne indessen damit eine feste Verbindung einzugehen, denn durch Schütteln mit kohlensaurem Kalk wird aller Chlorwasserstoff abgeschieden. Dies Oel, welches mit dem Terpenthinöl

isomer ist, hat den Namen Colophen erhalten; man erhält es sehr reichlich bei der direkten Destillation des Colophons.

Chlorgas wirkt auf Terpenthinöl und die verschiedenen damit isomerischen Oele sehr heftig ein; unter Entwickelung von Chlorwasserstoff bildet sich eine farblose klebrige Flüssigkeit, von campherartigem Geruche, und von der Formel $C^{20}H^{12}Cl^{4}$, also Quadrichlorterpenthinöl.

Citronenöl oder Citren, $C^{20}H^{16}$.

§ 1512. Die Citronenschale verdankt ihren angenehmen Geruch einem ätherischen Oele von der Zusammensetzung des Terpenthinöls, Citren genannt. Entweder wird der gelbe Theil der Schaale unter der Presse ausgepreßt oder mit Wasser destillirt, im letzteren Falle ist der Geruch des erhaltenen Oeles nicht so angenehm. Das Citren siedet bei 170°; bei 22° ist seine Dichtigkeit 0,847; seine Dampfdichte ist dieselbe, wie beim Terpenthinöl, weßhalb wir auch hier die Formel $C^{20}H^{16}$ annehmen müssen; es besitzt übrigens ein Drehungsvermögen nach rechts. Mit Chlorwasserstoffgas giebt es eine feste und eine flüssige Verbindung; beide haben die Formel $C^{20}H^{16}.2HCl$; und beide enthalten also doppelt soviel Chlorwasserstoff als das Chlorwasserstoff-Terpenthinöl.

Pomeranzenschaalenöl, $C^{20}H^{16}$.

§ 1513. Auch die Orangenschaalen enthalten wie die der Citrone ein wohlriechendes Oel von der Formel $C^{20}H^{16}$. Mit Chlorwasserstoff giebt es eine feste und eine flüssige Verbindung, deren Zusammensetzung mit der entsprechenden Citronenölver-Verbindung übereinkommt. Es dreht die Polarisationsebene nach rechts.

Die Bergamotte, die Wachholderbeeren, Petersiliensaamen und zahlreiche andere Pflanzen geben auch ätherische Oele, deren Zusammensetzung der Formel $C^{5}H^{4}$ oder deren Mehrfaches entspricht. Diese Oele unterscheiden sich aber durch ihr chemisches und physikalisches Verhalten von den bisher betrach-

teten Oelen. Das Oel der Bergamotten, der Limonien, der sauren Orangen, das Cedroöl und Kümmelöl lenken alle nach rechts ab. Aetherische Oele von ganz gleicher Zusammensetzung erhält man bei der Destillation mancher organischer Substanzen. Gewisse Erdpecharten liefern auf diese Weise eine gelbliche Flüssigkeit, das Steinöl, welches durch Destillation über Kalium völlig farblos und von gleicher Zusammensetzung wie das Terpenthinöl erhalten wird. Aber es siedet bei 280° und hat eine doppelt so große Dampfdichte, weßhalb man ihm die Formel $C^{40}H^{32}$ giebt.

Sauerstoffhaltige ätherische Oele.

§ 1514. Die Zahl der hierher gehörigen Oele ist sehr groß und in Betreff ihres chemischen Verhaltens zeigen sie die größte Verschiedenheit; nur die wichtigsten und am besten bekannten können hier betrachtet werden.

Campher-Arten.

§ 1515. Unter dem Namen Campher, im weiteren Sinne des Wortes, oder auch Stearopten versteht man indifferente, bei gewöhnlicher Temperatur feste, in der Wärme flüchtige Stoffe, die meistens campherartig riechen und sich ganz ähnlich verwenden lassen. Hier mag aus dieser Abtheilung nur der Campher von Japan und der Campher von Borneo näher betrachtet werden.

Japancampher $C^{20}H^{16}O^{2}$.

§ 1516. Der Japancampher wird aus Laurus Camphora gewonnen. Im Stamme dieses Baumes findet sich der Campher so reichlich, daß man seine Krystalle schon im Holze erkennen kann. Das Holz des Stammes und der Aeste wird fein gespalten und aus eisernen Kesseln mit Wasser destillirt; auf den Kessel wird statt eines Helmes ein irdener Aufsatz gesetzt, der mit Stroh oder dünnem Reisig gefüllt ist, woran sich

der sublimirende Campher in Krystallen absetzt; dies giebt den sogenannten rohen Campher. Dieser wird in Glaskolben mit flachem Boden unter Zusatz von etwas Kalk und Kohle noch einmal sublimirt; er setzt sich nun an der obern Wölbung dieser Kolben in farblosen durchsichtigen krystallinischen Massen an, die so in den Handel kommen. Bei gewöhnlicher Temperatur hat der Campherdampf nur eine schwache Tension, aber doch genügend, um seinen starken charakteristischen Geruch weit zu verbreiten. Wird er in verschlossenen Flaschen aufbewahrt, so sublimirt der Campher allmählig vom Boden aus an die kälteste Wand des Gefäßes in kleinen glänzenden wohl ausgebildeten Krystallen. Der Campher schmilzt bei 175° und siedet bei 205°. Seine Dichtigkeit ist im festen Zustande 0,986, als Gas 5,32. Wegen seiner elastischen Beschaffenheit ist er schwer zerreiblich. Statt der empirischen Formel $C^{10}H^{8}O$ giebt man ihm gewöhnlich die rationelle Formel $C^{20}H^{16}O^{2}$, weil dann sein Aequivalent 4 Vol. Dampf entspricht. In Wasser ist der Campher nur wenig löslich, aber reichlich in Alkohol, Aether, concentrirter Essigsäure, in flüchtigen und fetten Oelen. Angezündet brennt er mit einer weißen rußenden Flamme. Dieser Japancampher (oder Laurineen-Campher) zeigt in Alkohol gelöst ein Drehungsvermögen nach rechts.

Chlor greift den Campher nur schwierig an; wird aber seine Lösung in Phosphorchlorür PCl^{3} mit Chlor behandelt, so bildet sich ein gechlortes Substitutionsprodukt, $C^{20}H^{10}Cl^{6}O^{2}$, welches durch Waschen mit Wasser und schwacher Kalilösung von dem gleichzeitig gebildeten Phosphorchlorid, PCl^{5} getrennt wird.

Chlorwasserstoffgas wird vom Campher absorbirt, und es entsteht eine flüssige Verbindung $C^{20}H^{16}O^{2}.HCl$, aus der sich aber der Campher schon durch Wasser abscheiden läßt.

§ 1517. Die Auflösungen der Alkalien äußern auf den Campher keine Wirkung; leitet man aber Campherdampf durch ein auf 400° erhitztes Glasrohr, welches Kali-Kalk enthält, so bildet sich Campholsäure, die mit dem Alkali verbunden bleibt, wovon sie dann durch Auflösung der Masse in Wasser

und Zersetzung mittelst einer Säure geschieden wird. Die so abgeschiedene Campholsäure wird in einer Mischung aus Aether und Alkohol aufgelöst und krystallisirt. Sie schmilzt bei 80° und siedet bei 250°. In Wasser ist sie unlöslich, aber leicht löslich in Aether und Alkohol. Die krystallisirte Säure entspricht der Formel $C^{20}H^{17}O^{3}.HO$; da ihre Dampfdichte 5,9 ist, so ergiebt sich danach, daß jene Formel 4 Vol. Dampf entspricht. Vom Campher unterscheidet sich also die Campholsäure nur durch den Mehrgehalt von 1 Aeq. Wasser. Das campholsaure Silberoxyd hat die Formel $AgO.C^{20}H^{17}O$.

Der campholsaure Kalk $CaO.C^{20}H^{17}O^{3}$ zersetzt sich beim Erhitzen in kohlensauren Kalk und in eine eigenthümliche flüchtige Flüssigkeit, das Campholon $C^{19}H^{17}O$:

$$CaO.C^{20}H^{17}O^{3} = CaO.CO^{2} + C^{19}H^{17}O.$$

Wird Campholsäure mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so zerfällt sie in Wasser, Kohlensäure und eine eigenthümliche Flüssigkeit, das Campholen, $C^{18}H^{16}$, welches bei 135° siedet.

§ 1518. Salpetersäure löst den Campher in der Kälte auf; beim Verdünnen mit Wasser fällt derselbe wieder nieder; beim Erhitzen bildet sich aber eine besondere Säure, die Camphersäure. Um sie zu bereiten, läßt man Campher mit seinem zehnfachen Gewichte an Salpetersäure in einer Retorte lange Zeit sieden; die übergegangene Salpetersäure schüttet man in die Retorte zurück. Endlich destillirt man die überschüssige Säure ab, worauf sich die Camphersäure als eine krystallinische Masse abscheidet. Zur Reinigung löst man sie in kohlensaurem Kali auf und scheidet sie daraus durch Salpetersäure wieder ab. Sie ist ziemlich löslich in siedendem Wasser; das meiste krystallisirt aber beim Erkalten wieder heraus. Im Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{20}H^{16}O^{8}$; der Campher nimmt bei seiner Verwandlung in Camphersäure 6 Aeq. Sauerstoff aus der Salpetersäure auf. Die Formel der Camphersäure ist $C^{20}H^{14}O^{6}.2HO$; sie ist also eine 2basische Säure und die allgemeine Formel ihrer Salze ist $2RO.C^{20}H^{14}O^{6}$; beim Erhitzen zersetzt sie sich in Wasser und in eine krystallisirbare, bei 270°

siedende Substanz, $C^{20}H^{14}O^{6}$, die man als wasserfreie Campphersäure betrachten kann. Die alkoholische Lösung der Campphersäure besitzt ein Drehungsvermögen nach rechts.

§ 1519. Gewisse Pflanzen aus der Familie der Labiaten liefern eine Art Campher, der sich chemisch dem Laurineencampher ganz ähnlich verhält, physikalisch aber dadurch unterscheidet, daß er nach links dreht.

Borneocampher $C^{20}H^{18}O^{2}$.

§ 1520. Aus **Dryobalanops camphora** fließt eine dickliche Flüssigkeit aus, die eine krystallisirbare, dem Japancampher sehr ähnliche Substanz enthält, die man Borneocampher genannt hat; in ältern Stämmen des genannten Baumes finden sich auch Krystalle von Borneocampher. Er kommt von Borneo und Sumatra in kleinen krystallinischen, farblosen und durchsichtigen Bruchstücken; er ist unlöslich in Wasser; in Alkohol und Aether aber reichlich löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 195°, sein Siedepunkt bei etwa 215°. Der Borneocampher enthält 2 Aeq. Wasserstoff mehr als der Japancampher; beim Erhitzen mit Salpetersäure werden diese 2 Aeq. zu Wasser verbrannt und man erhält Japancampher. Der flüssige Theil der ölartigen Flüssigkeit, die aus **Dryobalanops camphora** ausfließt, besteht hauptsächlich aus einem Kohlenwasserstoff $C^{20}H^{16}$, den man B o r n e e n genannt hat; es siedet bei 160°; es ist isomer mit Terpenthinöl; auch dreht es nach links, aber stärker als dieses letztere. Bei längerer Berührung mit Salpetersäure geht das Borneen in Japancampher über.

Ueber einige andere campher-ähnliche Stearoptene.

§ 1521. Zahlreiche Gewächse liefern bei der Destillation mit Wasser flüchtige ätherische Oele, die sich zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur in ein flüssiges Oel (häufig Elaeopten genannt) und in einen festen krystallinischen Theil (Stearopten) scheiden; nur folgende mögen hier Erwähnung finden:

Das Pfeffermünzöl enthält ein Stearopten $C^{20}H^{20}O^{2}$ und ein Elaeopten $C^{20}H^{18}$, Menthen genannt, was bei 163 siedet. Es hat ein Drehungsvermögen nach links.

Das Cedernöl besteht aus einem krystallinischen Stearopten,$C^{32}H^{26}O^{2}$ und einem flüssigen Kohlenwasserstoffe, $C^{32}H^{24}$, welches bei 248° siedet.

Das gereinigte Wermuthöl siedet bei 204°; es dreht nach rechts; seine Formel ist $C^{20}H^{16}O^{2}$, es ist also isomerisch mit Japancampher.

Die Alantwurzel (Inula Helenium) enthält eine weiße, krystallisirbare, in Alkohol und Aether leicht lösliche Substanz, das Helenin, was bei 72° schmilzt und bei 280° siedet. Seine Formel ist $C^{42}H^{28}O^{6}$.

Das ätherische Rosenöl besteht aus einem bei 35° erstarrenden Stearopten und einem Oele; die Zusammensetzung von beiden ist aber noch nicht hinlänglich genau bekannt.

Das Lavendelöl enthält eine beträchtliche Menge Japancampher gelöst in dem eigentlich sogenannten ätherischen Oele.

Die Benzoylreihe.

Bittermandelöl $C^{14}H^{6}O^{2}$.

§ 1522. Die bitteren Mandeln enthalten ein nicht flüchtiges fettes Oel, was sich durch Auspressen größtentheils abscheiden läßt; destillirt man dieselben nach dem Pressen mit Wasser, so sammelt sich unter dem überdestillirenden Wasser ein fast farbloses flüchtiges Oel. Dieses Oel ist so im rohen Zustande eine Gemenge von reinem Bittermandelöl mit Cyanwasserstoffsäure, Benzoin und Benzoesäure, von denen bald näher die Rede sein wird. Um daraus reines Bittermandelöl darzustellen destillirt man das rohe Oel mit Kalk und schwefelsaurem Eisenoxydul, was mit Wasser zum Brei angerührt ist. Das so rectificirte Oel wird dann noch einmal destillirt und die erste wasserhaltige Portion für sich aufgesammelt.

Das Bittermandelöl ist farblos, dünnflüssig, von eigenthümlichen Geruche, der an Cyanwasserstoffsäure erinnert; seine Dichtigkeit ist 1,043; es siedet bei 176°. Wasser löst davon etwa 1/30 seines Gewichtes; mit Alkohol und Aether läßt es sich in jedem Verhältnisse mischen. Es besitzt kein Drehungsvermögen. Seine Formel ist $C^{14}H^6O^2$.

An der Luft absorbirt das Bittermandelöl rasch Sauerstoff und geht dadurch rasch in Benzoesäure $C^{14}H^5O^3.HO$ über:

$$C^{14}H^6O^2 + 2O = C^{14}H^5O^3.HO.$$

Die wasserfreie Benzoesäure entsteht also aus dem Bittermandelöl durch Substitution eines Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Sauerstoff. Auch bildet sich Benzoesäure, wenn Bittermandelöl mit Kalilauge gekocht wird; bei hoher Temperatur verwandelt Kalihydrat das Bittermandelöl vollständig unter Entwickelung von Wasserstoffgas in Benzoesäure. Bei Luftzutritt bewirkt Chlor in kurzer Zeit dieselbe Umwandlung.

§ 1523. Trocknes Chlorgas wirkt auf Bittermandelöl unter Entwickelung von Chlorwasserstoff sehr heftig ein. Wenn diese Gasentwickelung aufgehört hat, so erhitzt man die Flüssigkeit, um das überschüssige Chlorgas zu verjagen; man erhält dann eine Flüssigkeit von unangenehmem durchdringendem Geruche, ihre Dichtigkeit ist 1,106; sie siedet bei 195°. Es ist Monochlorbittermandelöl $C^{14}H^5ClO^2$. Wasser zersetzt diese Substanz, zumal in der Wärme, wobei sich Chlorwasserstoffsäure und Benzoesäure bilden:

$$C^{14}H^5ClO^2 + 2HO = C^{14}H^5O^3.HO + HCl.$$

Es ist noch nicht versucht, ob sich noch chlorreichere Substitutionsprodukte des Bittermandelöls darstellen lassen. Das Monobrombittermandeloel $C^{14}H^5BrO^2$ entsteht bei der Wirkung von Brom auf das reine Oel. Destillirt man das Monochlorbittermandelöl mit Jodkalium, so erhält man das Monojodbittermandelöl als eine farblose in Blättern krystallisirende Verbindung; destillirt man die Chlorverbindung aber mit Schwefelblei oder mit Quecksilbercyanid, so erhält man die entsprechenden Schwefel- und Cyansubstitutionsprodukte, Monosulfobittermandelöl $C^{14}H^5SO^2$ oder Mono-

cyanbittermandelöl $C^{14}H^5CyO^2$. Von einigen Chemikern werden diese verschiedenen Körper anders zusammengesetzt betrachtet; dieselben nehmen ein besonderes hypothetisches Radical $C^{14}H^5O^2$, das sogenannte Benzoyl, an; in Verbindung mit Wasserstoff lieferte dies Radical das Bittermandelöl $C^{14}H^5O^2 . H$, was hiernach als Benzoylhydrür zu betrachten wäre; die Benzoesäure wäre das Benzoyloxyd $C^{14}H^5O^2 . O$. Die Substitutionsprodukte des Bittermandelöls mit Chlor, Brom, Jod, Cyan und Schwefel erscheinen dann als die Benzoylverbindungen mit den genannten Stoffen.

1524. Das Chlorbittermandelöl absorbirt eine große Menge von Ammoniakgas; dabei entsteht neben Salmiak Benzamid $C^{14}H^7NO^2$, ein weißer krystallinischer Körper:

$$C^{14}H^5ClO^2 + 2NH^3 = NH^4Cl + C^{14}H^5O^2 . NH^2.$$

Nachdem man den gebildeten Salmiak durch Auswaschen des ersten Produktes aus obiger Einwirkung mit Wasser entfernt hat, reinigt man das zurückbleibende Benzamid durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Das Benzamid $C^{14}H^5O^2 . NH^2$ verhält sich zum benzoesauren Ammoniumoxyd $C^{14}H^5O^3 . NH^4O$ ganz ähnlich wie das Sulfamid $SO^2 . NH^2$ zum schwefelsauren Ammoniumoxyd $SO^3 . NH^4O$. Das Benzamid löst sich in siedendem Wasser auf und krystallisirt daraus beim Erkalten. Es schmilzt bei 115°; bei höherer Temperatur siedet es unverändert. In der Kälte wird es von Kalilösung nicht zersetzt; beim Kochen liefert es aber unter Entwickelung von Ammoniak benzoesaures Kali. Mit Schwefelsäure giebt es schwefelsaures Ammoniumoxyd und Benzoesäure.

§ 1525. Wird Bittermandelöl einige Wochen lang mit seinem 20fachen Volum von wässriger Ammoniaklösung auf 40—50° erhitzt, so bilden sich darin viele Krystalle, die durch Aether von noch unverändertem Oel getrennt werden können. Dieser Rückstand wird in kaltem Alkohol gelöst; beim Verdunsten erhält man dann reines Hydrobenzamid $C^{42}H^{18}N^2$, dessen Bildung sich aus folgender Gleichung ergiebt:

$$3C^{14}H^6O^2 + 2NH^3 = C^{42}H^{18}N^2 + 6HO.$$

Wird die alkoholische Lösung des Hydrobenzamids zum Sieden erhitzt, so bilden sich Ammoniak und Bittermandelöl. Beim Kochen mit Kalilauge giebt das Hydrobenzamid krystallinische Flocken, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol farblose Krystalle liefern; in ihrer empirischen Formel $C^{42}H^{18}N^{2}$ kommen dieselben mit dem Hydrobenzamid überein, in ihren Eigenschaften weichen sie aber sehr davon ab. Diese neue Substanz, das Amarin, ist eine wirkliche organische Basis, die mit Säuren krystallisirbare Salze giebt; die Formel des chlorwasserstoffsauren Amarins ist $C^{42}H^{18}N^{2}. HCl + HO$, und die des salpetersauren in Wasser schwer löslichen Salzes $(C^{42}H^{18}N^{2}. HO). NO^{5}$.

§ 1526. Wird das Wasser, welches bei der Destillation des Bittermandelöls mit übergegangen ist, unter Zusatz von etwas Salzsäure langsam zur Trockne verdunstet, so erhält man im Rückstande Chlorammonium nebst einer eigenthümlichen Substanz, Formobenzoylsäure; diese wird durch Aether aufgelöst; bei dessen Verdunstung krystallisirt sie in krystallinischen Spießchen, die nach bittern Mandeln riechen und stark sauer reagiren. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich; ihre Formel ist $C^{16}H^{7}O^{5}.HO$, oder wenn man sie als Ameisensäure gepaart mit Bittermandelöl betrachtet $C^{14}H^{6}O^{2}. C^{2}HO^{3}. HO$; nach ihrem Verhalten in vielen Fällen muß man in der That ihre Constitution in dieser Weise auffassen; so giebt sie bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln, durch Verbrennung der Ameisensäure, Kohlensäure und Bittermandelöl.

Benzoesäure, $C^{14}H^{5}O^{3}. HO$.

§ 1527. Wie wir gesehen haben, absorbirt das Bittermandelöl an der Luft rasch Sauerstoffgas und verwandelt sich dabei in Benzoesäure, $C^{14}H^{5}O^{3}. HO$; dieselbe Umwandlung erleidet das Oel durch Behandlung mit Oxydationsmitteln. Die Benzoesäure entsteht übrigens nicht bloß aus dem Bittermandelöl, sondern man erhält sie auch aus vielen anderen Pflanzen und Pflanzenstoffen. Gewöhnlich stellt man sie aus dem bekannten Benzoeharze dar; entweder bringt man dasselbe

grob gepulvert in eine flache Schaale von Gußeisen oder Steingut, die man mit einem Stück Fließpapier bedeckt, was an den Rändern der Schaale festgeklebt ist, und setzt dann über die Schaale eine spitze kegelförmige Tute von festem Papier; so vorgerichtet erhitzt man die Schaale 3—4 Stunden im Sandbade bis zur Sublimation der Säure. Die Dämpfe von Benzoesäure verdichten sich, nachdem sie durch das Fließpapier gleichsam durchfiltrirt sind, an den Wänden des Papierkegels, während die gleichzeitig gebildeten ölig-empyreumatischen Substanzen im Fließpapier zurückgehalten werden. Man erhält die Benzoesäure auf diese Weise sehr rein, schneeweiß von angenehmem Geruche; aber die Ausbeute ist nur gering; 1 Kil. Benzoe liefert auf diese Weise nur 40 Gr. Benzoesäure.

Nach folgendem Verfahren erhält man aber bis 140 Gr. Benzoesäure aus 1 Kil. Benzoe. Das feingepulverte Harz wird mit ¼ seines Gewichtes an kohlensaurem Natron und so viel Wasser gemengt, daß das Ganze einen dünnen Brei bildet. Dieser wird ein paar Stunden lang mäßig erwärmt und fleißig umgerührt, so daß das Harz nicht zum Schmelzen kommt. Dann setzt man allmählig mehr warmes Wasser hinzu, um alles benzoesaure Natron aufzulösen. Aus der abgeschiedenen Lösung wird durch Schwefelsäure die Benzoesäure gefällt.

Man kann die Benzoe auch mit ihrem 3fachen Gewichte von Alkohol von 0,75 behandeln und die Benzoesäure mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron in 8 Th. Wasser sättigen. Endlich setzt man 2 Th. Alkohol hinzu und destillirt von der klar abgegossenen Flüssigkeit den meisten Alkohol ab. Das Harz, was durch den Alkohol gelöst war, scheidet sich ab und nur das benzoesaure Natron bleibt in der Lösung; auf Zusatz von Schwefelsäure scheidet sich aus der erkalteten Flüssigkeit die Benzoesäure fast vollständig aus. Nach diesem Verfahren giebt 1 Kil. Benzoe bis an 180 Gr. Benzoesäure.

Die Benzoesäure krystallisirt in breiten Blättern oder in biegsamen Nadeln von schönem Seidenglanze; im reinsten Zustande ist sie fast geruchlos, aber der Geruch der Benzoe hängt ihr sehr hartnäckig an, vorzüglich wenn sie durch einfache

Sublimation dargestellt ist. Sie röthet Lakmus nur schwach, schmilzt bei 120° und siedet bei 240°; indessen entwickelt sie schon bei 150—200° reichliche Dämpfe. Die Dampfdichte ist 4,27; ihr Aequivalent $C^{14}H^5O^3 . HO$ entspricht also 4 Vol. Dampf. Zur Auflösung fordert sie 25 Th. siedendes und 200 Th. kaltes Wasser, von Alkohol nur 3 Theile; auch in Aether ist sie sehr leicht löslich.

Die allgemeine Formel der benzoesauren Salze ist $RO . C^{14}H^5O^3$. Die benzoesauren Alkalien sind in Wasser sehr leicht löslich und schwer krystallisirbar. Der benzoesaure Kalk ist in heißem Wasser sehr leicht löslich; von kaltem Wasser sind dagegen 20 Th. erforderlich zur Lösung. Benzoesaures Silberoxyd scheidet sich beim Erkalten heiß gemischter Lösungen von einem benzoesaurem Alkali und von salpetersaurem Silberoxyd in farblosen Nadeln, $AgO . C^{14}H^5O^3$ aus.

Durch Wirkung des Chlors auf Benzoesäure im Sonnenlichte entstehen gechlorte Benzoesäuren, welche noch die Sättigungscapacität und die Haupteigenschaften der Benzoesäure besitzen. Dieselben Produkte bilden sich, wenn man Benzoesäure mit unterchlorigsauren Alkalien oder mit einer Mischung von Chlorwasserstoffsäure mit chlorsaurem Kali behandelt. Bisher sind zwei gechlorte Benzoesäuren erhalten:

Monochlorbenzoesäure . . $C^{14}H^4ClO^3 . HO$

Trichlorbenzoesäure . . . $C^{14}H^2Cl^3O^2 . HO$.

Benzoesaures Aethyloxyd, $C^4H^5O . C^{14}H^5O^3$.

§ 1528. Um diese Verbindung, gewöhnlich Benzoeäther genannt, zu bereiten, erhitzt man 2 Th. Alkohol, 1 Th. Benzoesäure und 6 Th. concentrirte Chlorwasserstoffsäure in einer Retorte, und schüttet das übergegangene fortwährend in die Retorte zurück; endlich ist fast alle Benzoesäure in benzoesaures Aethyloxyd verwandelt. Zweckmäßiger bedient man sich aber des in

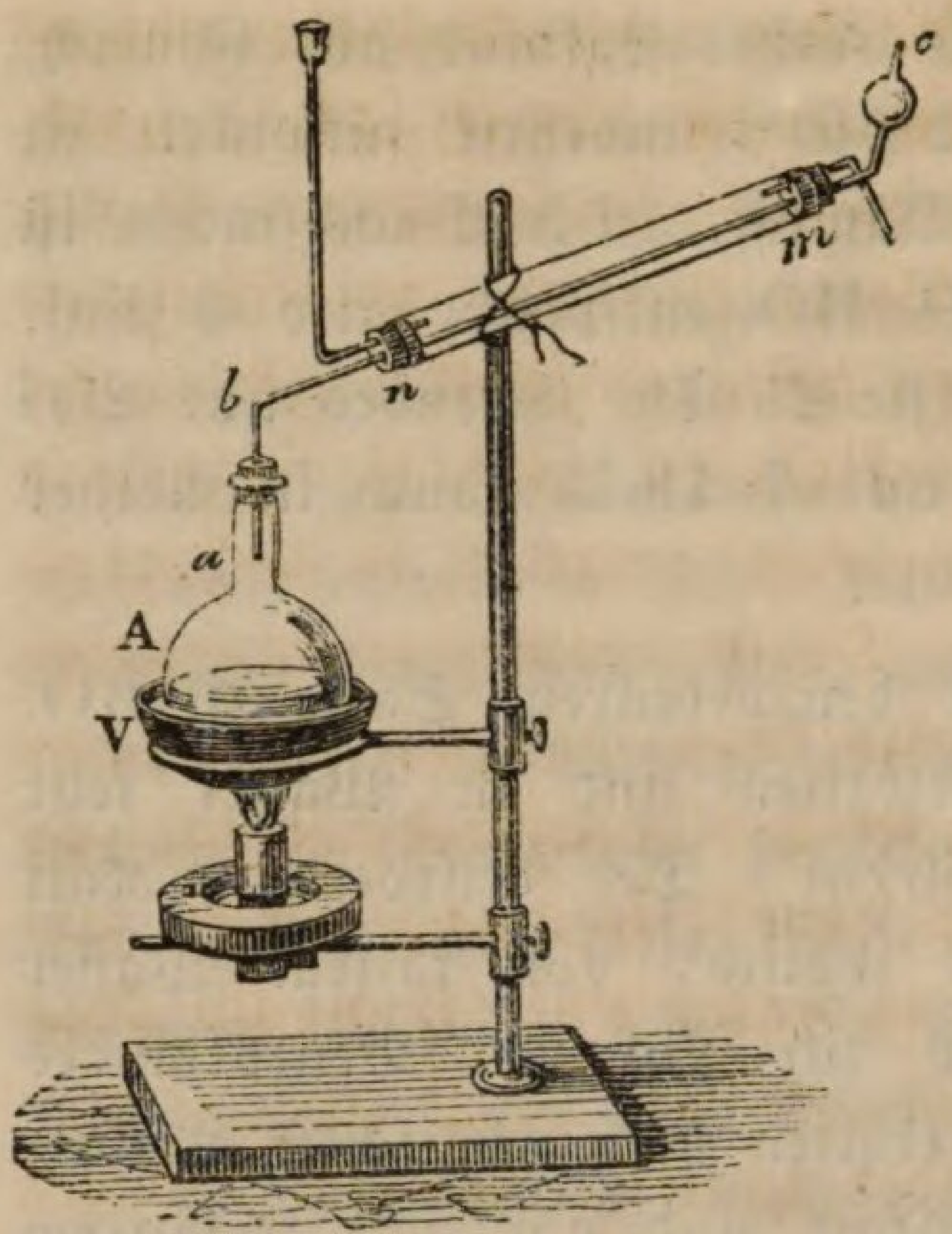


Fig. 664.

Fig. 664 dargestellten Apparates; die Mischung wird in den Kolben A gebracht, der in einem Wasserbade steht; ein Ableitungsrohr a c führt die gebildeten Dämpfe durch einen Kühlapparat nm, der so gestellt ist, daß die verdichtete Flüssigkeit stets wieder in das Destillationsgefäß zurückfließen muß. Nach hinlänglichem Erhitzen mischt man die Flüssigkeit mit Wasser, wo sich der Benzoeäther als eine schwere Flüssigkeit unter dem Wasser abscheidet; er wird dann noch mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Natron zur Entfernung der freien Benzoesäure ausgewaschen, worauf man ihn durch Stehenlassen über Chlorcalcium trocknet.

Das benzoesaure Aethyloxyd ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit, die bei 210° siedet. Seine Dichtigkeit ist 1,054 bei 10°; nach seiner Dampfdichte von 5,41 entspricht sein Aequivalent 4 Vol. Dampf. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse.

Benzoesaures Methyloxyd, $C^2H^3O.\ C^{14}H^5O^3$.

§ 1529. Wenn man ganz so verfährt, wie vorher bei der Bereitung des Benzoeäthers, aber statt des Alkohols Holzgeist anwendet, so erhält man das benzoesaure Methyloxyd als eine ölartige, bei 108° siedende Flüssigkeit.

Benzoeschwefelsäure, $(C^{14}H^4O^3.\ S^2O^5).\ 2HO$.

§ 1530. Leitet man auf trockne Benzoesäure, die sich in einem recht trocknen und gut abgekühlten Kolben befindet, wasserfreie Schwefelsäure, so entsteht eine halbflüssige Masse, die man in Wasser aufnimmt, wobei die unveränderte Benzoesäure

zurückbleibt, während die Schwefelsäure nebst einer eigenthümlichen Säure der Benzoeschwefelsäure im Wasser gelöst wird. Man sättigt die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt, worauf der benzoeschwefelsaure Baryt allein in der Flüssigkeit bleibt. Auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure scheidet sich saurer benzoeschwefelsaurer Baryt $(BaO+HO).(C^{14}H^{4}O^{3}.S^{2}O^{5})$ in Krystallen aus; dies Salz wird wieder aufgelöst in kochendem Wasser und wieder krystallisirt. Durch tropfenweisen Zusatz von Schwefelsäure zu diesem Salze kann man die Benzoeschwefelsäure abscheiden. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich und erträgt eine Temperatur von 150° ohne sich zu zersetzen; beim Verdunsten bleibt sie in Form einer krystallinischen Masse zurück.

Die Benzoeschwefelsäure bildet zwei Reihen von Salzen deren allgemeine Formeln sind:

$$2RO.(C^{14}H^{4}O^{3}.S^{2}O^{5}).$$

$$(RO+HO).C^{14}H^{4}O^{3}.S^{2}O^{5}).$$

Sie ist demnach eine zweibasische Säure.

Wir sehen also, daß bei der Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf die Bonzoesäure $C^{14}H^{5}O^{3}.HO$ 2 Aeq. von jener in die neue Verbindung eintreten, wobei jedoch 1 Aeq. Sauerstoff aus der Schwefelsäure und 1 Aeq. Wasserstoff aus der Benzoesäure in Form von Wasser austreten; man hat nämlich:

$$C^{14}H^{5}O^{3}.HO+2SO^{3}=(C^{14}H^{4}O^{3}.S^{2}O^{5}).2HO.$$

Nitrobenzoesäure, $C^{14}H^{4}(NO^{4})O^{3}.HO$.

§ 1531. Verdünnte Salpetersäure wirkt nur wenig auf Benzoesäure ein; aber rauchende Salpetersäure in großem Ueberschusse angewandt löst die Benzoesäure unter Entwicklung salpetriger Dämpfe auf; wenn sich die erhitzte Flüssigkeit dann wieder abkühlt, so scheiden sich Krystalle von Nitrobenzoesäure aus, $C^{14}H^{4}(NO^{4})O^{3}.HO$, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt wird.

Die Nitrobenzoesäure ist in kaltem Wasser wenig löslich,

in heißem Wasser viel mehr, und sehr leicht in Alkohol und Aether. Die krystallisirten nitrobenzoesauren Salze von Kalk und Baryt haben die Formel:

$$CaO.\,C^{14}H^{4}(NO^{4})O^{3}+2HO$$
$$BaO.\,C^{14}H^{4}(NO^{4})O^{3}+4HO.$$

Man kann sich die Nitrobenzoesäure als eine Benzoesäure denken, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. von der Verbindung NO^4 substituirt ist; es werden uns bald noch viele solche sogenannte Nitroverbindungen vorkommen.

Leitet man Chlorwasserstoff durch eine alkoholische Lösung von Nitrobenzoesäure, so bildet sich **nitrobenzoesaures Aethyloxyd** $C^4H^5O.\,C^{14}H^4(NO^4)O^3$, was sich in farblosen, bei 47° schmelzbaren und bei 300° siedenden Krystallen abscheidet.

Binitrobenzoesäure, $C^{14}H^3(NO^4)^2O^3.HO$.

§ 1532. Erwärmt man 1 Th. Benzoesäure gelinde mit 12—15 Th. einer Mischung aus gleichen Theilen Nordhäuser Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure, so werden 2 Aeq. Wasserstoff aus der Benzoesäure abgeschieden und durch 2 Aeq. NO^4 ersetzt, so daß sich Binitrobenzoesäure $C^{14}H^3(NO^4)^2O^3.HO$ bildet.

Bromobenzoesäure, $C^{14}H^5BrO^4.HO$.

§ 1533. Läßt man in einer recht trocknen und verschlossenen Flasche benzoesaures Silberoxyd neben einem offenen Röhrchen mit Brom eingeschlossen stehen, so bildet sich Bromsilber und die Benzoesäure verbindet sich zugleich mit dem Sauerstoff des Silberoxydes und mit 1 Aeq. Brom. Aether löst dann die neue Säure $C^{14}H^5BrO^4.HO$ auf, die beim Verdampfen des Aethers krystallinisch zurückbleibt. Es ist hier wohl zu bemerken, daß die Bromobenzoesäure nicht mehr eine analoge Constitution besitzt, wie die Benzoesäure, und daß jene nicht durch Substitution, sondern durch Aneignung neuer Elemente entstanden ist.

Benzoesaures Bittermandelöl.

§ 1534. Wird feuchtes Chlorgas in Bittermandelöl geleitet, so bilden sich darin mit der Zeit farblose Krystalle, die sich nicht in Wasser aber leicht in Alkohol lösen. Man kann sich diese Substanz aus 2 Aeq. Bittermandelöl und 1 Aeq. Benzoesäure gebildet denken, welche letztere durch die oxydirende Wirkung des feuchten Chlors entstanden ist, also $(2C^{14}H^{6}O^{2} \; C^{14}H^{5}O^{3})$; so stellt sich diese Verbindung analog dem Acetal. (§ 1368) und dem Methylal (§ 1432) dar.

Benzoin, $C^{14}H^{6}O^{2}$.

§ 1535. Schüttet man rohes Bittermandelöl mit einer alkoholischen Kalilösung, so gesteht das Ganze nach einigen Minuten zu einer krystallinischen Masse; diese Umwandlung tritt nicht ein ohne Anwesenheit einer gewissen Menge von Cyanwasserstoffsäure. Die Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisirt; so erhält man reines Benzoin, welches genau dieselbe procentische Zusammensetzung besitzt als das Bittermandelöl; es schmilzt bei 120° und läßt sich unzersetzt destilliren. In kaltem Wasser ist es unlöslich, in siedendem Wasser sehr wenig, aber reichlich in Alkohol. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es benzoesaures Kali. Läßt man es lange Zeit mit Ammoniaklösung stehen, so bildet sich ein weißes, in Wasser, Alkohol und Aether fast unlösliches Pulver, das sogenannte Bezoinamid; seine Formel ist $C^{42}H^{18}N^{2}$; man kann es sich folgendermaßen entstanden denken:

$$3C^{14}H^{6}O^{2} + 2NH^{3} = C^{42}H^{18}N^{2} + 6HO.$$

§ 1536. Von heißer Salpetersäure wird das Benzoin aufgelöst, nach dem Erkalten krystallisirt ein neuer Stoff, das Benzil $C^{14}H^{5}O^{2}$; dieses entsteht aber aus dem Benzoin einfach durch Abscheidung von 1 Aeq. Wasserstoff. Dieselbe Verbindung erhält man durch Behandlung von geschmolzenem Benzoin mit Chlorgas unter Entwicklung von Chlorwasserstoff.

Das Benzil wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es ist schwach gelblich und schmilzt bei 90°.

Wässrige Kalilösung wirkt selbst im Sieden nicht auf das Benzil ein; aber in Berührung mit einer alkoholischeu Lösung nimmt das Benzil die Elemente von 1 Aeq. Wasser auf und geht in Benzilsäure über; ihre Formel ist $C^{28}H^{12}O^{6}$:

$$2\,C^{14}H^{5}O^{1} + 2\,HO = C^{28}H^{12}O^{6}.$$

Auch Benzoin giebt beim Erhitzen mit einer alkoholischen Kalilösung Benzilsäure, die nach Zusatz von Salzsäure zu der alkalischen Lösung beim Erkalten auskrystallisirt. Sie schmilzt bei 120°; stärker erhitzt zersetzt sie sich, wobei Benzoesäure unter den Zersetzungsprodukten auftritt.

Benzin, $C^{12}H^{6}$.

§ 1537. Wenn man Benzoesäure mit ihrem 3fachen Gewichte an Kalkhydrat erhitzt, so bildet sich kohlensaurer Kalk und eine flüchtige farblose dünnflüssige Substanz, das Benzin $C^{12}H^{6}$, auch Benzol genannt. Es wird über Aetzkalk rectificirt. Seine Entstehung ist durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C^{14}H^{5}O^{3}.HO + 2\,CaO = 2\,CaO.\,CO^{2} + C^{12}H^{6}.$$

Das Benzin bildet sich auch, wenn man Benzoesäure dampfförmig durch ein mit Bimsteinstücken gefülltes Rohr leitet, das zum beginnenden Rothglühen erhitzt ist; es bildet sich nur Benzin und Kohlensäure

$$C^{14}H^{5}O^{3}.HO = C^{12}H^{6} + CO^{2}.$$

Benzin ist ein häufiges Produkt der Zersetzung organischer Stoffe in der Hitze, so findet man es in beträchtlicher Menge in den flüchtigen Oelen, die bei der Fabrication von Leuchtgas entstehen.

Das Benzin siedet bei 86°; seine Dichtigkeit ist 0,85; seine Dampfdichte ist 2,38; das Aeq. entspricht also 4 Vol. Dampf. Bei 0° erstarrt es krystallinisch und schmilzt erst wieder bei +7°. Diese Eigenschaft gestattet oft die Trennung des Benzins von andern Flüssigkeiten. Es ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether.

Von trockenem Chlorgas wird das Benzin im Sonnenlichte heftig angegriffen. Wenn man Benzin in eine große trockne mit Chlorgas gefüllte Flasche gießt und diese in die Sonne stellt, so entwickeln sich weiße Dämpfe und die Wände bekleiden sich mit weißen Krystallen von der Formel $C^{12}H^6Cl^6$. Nach dem Verhalten dieser Krystalle gegen eine alkoholische Kalilösung ist die rationelle Formel derselben $C^{12}H^3Cl^3 . 3HCl$; denn sie verlieren hiebei 3HCl und verdünnt man darauf mit Wasser, so scheidet sich eine ölige farblose in Wasser unlösliche Flüssigkeit ab von der Formel $C^{12}H^3Cl^3$; nach ihrer Dampfdichte von 6,37 entspricht das Aequivalent 4 Vol. Dampf. Dies ist also Trichlorbenzin und das krystallisirte Produkt aus der Einwirkung des Chlors auf das Benzin läßt sich betrachten als eine Verbindung von Trichlorbenzin mit 3 Aeq. Chlorwasserstoff. Dieselbe Zersetzung erleiden die Krystalle, wenn sie für sich oder mit Kalk destillirt werden.

Ganz analog dem Chlor giebt auch Brom mit Benzin eine krystallisirte Verbindung $C^{14}H^3Br^3 . 3HBr$, die mit alkoholischer Kalilösung zersetzt Tribrombenzin $C^{12}H^3Br^3$ liefert.

§ 1538. Gewöhnliche Salpetersäure äußert auf das Benzin nur schwache Wirkung; aber beim Erwärmen mit Salpetersäure löst es sich auf und auf Zusatz von Wasser wird dann eine gelbliche Flüssigkeit, das Nitrobenzin $C^{12}H^5(NO^4)$ abgeschieden. Man kann annehmen, daß dasselbe aus dem Benzin durch Substitution von 1 Aeq. NO^4 anstatt 1 Aeq. Wasserstoff entstanden ist. Das Nitrobenzin erstarrt bei 0° und schmilzt erst bei 3°; es destillirt unverändert bei 213°.

Bei längerer Einwirkung von überschüssiger rauchender Salpetersäure auf Benzin werden in diesem 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Aeq. NO^4 ersetzt, so daß sich Binitrobenzin bildet und als ein krystallinisches Pulver abscheidet, wenn man Wasser zusetzt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es in großen glänzenden Blättern.

Wenn man Nitrobenzin oder Binitrobenzin mit gewissen Reductionsmitteln behandelt, so erhält man zwei sehr merk-

würdige Substanzen: Anilin $C^{12}H^{7}N$ und Nitroanilin $C^{12}H^{6}(NO^{4})N$; beide sind flüchtige wirkliche Basen.

Sulfobenzinsäure $C^{12}H^{5}.S^{2}O^{5}.HO$ und Sulfobenzin $C^{12}H^{5}.SO^{2}$.

§ 1539. Von gewöhnlicher Schwefelsäure erleidet das Benzin keine beträchtliche Veränderung, wasserfreie Schwefelsäure löst sich aber unter Erhitzung darin auf; dabei bildet sich eine klebrige Flüssigkeit, die nach dem Verdünnen mit Wasser Sulfobenzin als einen krystallinischen Niederschlag absetzt, während die Auflösung außer Schwefelsäure auch Sulfobenzinsäure enthält.

Das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Sulfobenzin ist farblos, schmilzt bei 100° und siedet gegen 400° unzersetzt. Seine Formel ist $C^{12}H^{5}.SO^{2}$; seine Bildung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C^{12}H^{6}+2SO^{3}=C^{12}H^{5}.SO^{2}+SO^{3}.HO.$$

Die saure Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Baryt gesättigt, der schwefelsaure Baryt wird abgeschieden und die Auflösung des sulfobenzinsauren Baryts mit schwefelsaurem Kupferoxyd zersetzt; so erhält man eine Auflösung von leicht krystallisirbarem sulfobenzinsauren Kupferoxyd, $CuO(C^{12}H^{5}.S^{2}O^{5})$.

Wird dies Salz mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so erhält man eine Lösung von reiner Sulfobenzinsäure, die beim Eindampfen krystallisirt.

Benzon, $C^{13}H^{5}O$.

§ 1540. Wenn man benzoesauren Kalk für sich allein, ohne Zusatz von Kalkhydrat der Destillation unterwirft, so bilden sich außer dem Benzin noch zwei andere Stoffe, das Benzon und eine noch nicht näher bekannte krystallinische Substanz. Da diese beiden Körper einen viel höheren Siedepunkt haben, als das Benzin, so genügt es, das Gemenge auf 220° zu erhitzen, um alles Benzin zu verjagen; wenn die rückständige Flüssigkeit auf —20° erkältet wird, so setzt sich das feste

Produkt fast vollständig ab. Es ist eine ölartige Flüssigkeit von der Formel $C^{13}H^{5}O$; die Zersetzung, wobei es entsteht, wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$CaO.\,C^{14}H^{5}O^{3} = CaO.\,CO^{2} + C^{13}H^{5}O.$$

Amydaglin, $C^{40}H^{27}N^{2}O^{22}$.

§ 1541. In den bittern Mandeln existirt das flüchtige Oel, was bei der Destillation daraus erhalten wird, nicht bereits fertig gebildet, sondern es entsteht erst bei Gegenwart von Wasser, wenn das in den bittern Mandeln enthaltene farblose krystallisirbare Amygdalin mit einem zweiten Bestandtheile der Mandeln, nämlich mit dem Emulsin in Berührung kommt. Um das Amygdalin aus den bittern Mandeln zu bereiten, wird zuerst das fette Oel möglichst vollständig daraus ausgepreßt und das zurückgebliebene Oel durch mehrmaliges Ausziehen des Preßkuchens mit Aether entfernt. Man läßt nun die fettfreien Mandeln mit ihrem doppelten Gewichte von Alkohol kochen, von dem klaren Auszuge destillirt man den Alkohol meistens ab, worauf beim Erkalten das Amygdalin in krystallinischen Blättern krystallisirt. Das Amygdalin ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in großen Krystallen mit 6 Aeq. Krystallwasser, die bei 120° entweichen, $C^{40}H^{27}N^{2}O^{22} + 6HO$. In siedendem Alkohol ist es ziemlich löslich, aber fast unlöslich in kaltem Alkohol. Das Amygdalin besitzt ein Drehungsvermögen nach links.

Wird es mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure erhitzt, so zersetzt es sich in Ammoniak, Kohlensäure, Ameisensäure und Bittermandelöl; letzteres beträgt mehr als die Hälfte vom Gewichte des Amygdalins.

§ 1542. Wenn man eine Auflösung von etwa 1 Th. Amygdalin in 10 Th. Wasser in eine Emulsion von süßen Mandeln (Mandelmilch) gießt, so bildet sich sogleich Cyanwasserstoffsäure und Bittermandelöl, die sich beide durch ihren Geruch zu erkennen geben. Der Stoff, der sowohl in den bittern als in den süßen Mandeln enthalten ist, durch dessen

Wirkung aus dem Amygdalin Bittermandelöl abgeschieden wird, ist Synaptase oder Emulsin genannt worden. Um die Synaptase darzustellen, zieht man ausgepreßte süße Mandeln mit Wasser aus, fällt die Lösung zuerst mit essigsaurem Bleioxyd, um eine gummiartige Substanz abzuscheiden; darauf mit Essigsäure, nm das Albumin zu coaguliren; endlich, nachdem man das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt hat, setzt man eine große Menge von Alkohol hinzu. Nun setzt sich die Synaptase in Flocken ab, die zu einer spröden gummiähnlichen Masse trocknen. Die Wirkung der Synaptase auf das Amygdalin läßt sich mit der der Hefe auf Zucker vergleichen, so daß man jene Zersetzung als eine Art von Gährung betrachten könnte; die Resultate des Prozesses sind aber verwickelter Art, unter den Produkten tritt Zucker in beträchtlicher Menge auf. 1 Th. Synaptase genügt, um 10 Th. Amygdalin zu zersetzen. Die Synaptase ist in Wasser löslich; sie wird aber bei 60° coagulirt und verliert dann alle Wirksamkeit auf das Amygdalin. Soll das Amygdalin vollständig zersetzt werden, so muß es in einer großen Menge Wasser gelöst sein.

Aus dem Obigen ergiebt sich, daß behufs der Destillation von Bittermandelöl die bittern Mandeln nicht rasch mit Wasser zum Sieden erhitzt werden dürfen, sondern erst nachdem dieselben zerstoßen einige Zeit mit Wasser kalt oder besser bei 30° gestanden haben, so daß die Synaptase Zeit gehabt hat das Amygdalin vollständig zu zersetzen.

Das Spiräaöl und die Salicylreihe.

§ 1543. Durch die Destillation der Blüthen von Spiraea Ulmaria mit Wasser erhält man einen krystallinischen campherähnlichen Stoff nebst einem flüssigen mit Terpenthinöl isomerischen Kohlenwasserstoffe und einem in Wasser untersinkenden Oele $C^{14}H^{6}O^{4}$, was vorzugsweise den Namen Spiräaöl erhalten hat. Da es sich aber wie eine Säure verhält, so hat es den Namen spirige Säure oder spirohlige Säure erhalten. Weil diese Säure aber auch aus einem neutralen

Stoffe in den Weidenrinden, nämlich aus dem Salicin entsteht, wenn dieses mit verdünnter Schwefelsäure und saurem chromsauren Kali destillirt wird, so ist es auch salicylige Säure genannt. Wir werden daher zuerst das Salicin zu betrachten haben, da dasselbe zu den Produkten der Salicylreihe in zu enger Beziehung steht.

Salicin, $C^{26}H^{18}O^{14}$.

§ 1544. Um das Salicin aus der Weidenrinde darzustellen, wird dieselbe mit Wasser ausgekocht und der Extract concentrirt, worauf Bleiglätte bis zur Entfärbung zugesetzt wird. Man fällt dann das Bleioxyd zum größten Theil mit Schwefelsäure, das letzte durch tropfenweise zugesetztes Schwefelbaryum, was jedoch nicht im Uebermaß zugesetzt werden darf. Die filtrirte Flüssigkeit wird verdunstet, worauf beim Erkalten unreines Salicin abgeschieden wird. Man reinigt es durch Auflösen in Wasser, Entfärbung mit Thierkohle und neue Krystallisation.

Das Salicin krystallisirt in weißen, geruchlosen, bitterschmeckenden Nadeln; gegen Pflanzenfarben zeigt es sich indifferent. Bei 100° verliert es nichts an Gewicht, es schmilzt bei 120° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. 100 Th. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 5,6 Th. Salicin; siedendes Wasser löst es viel reichlicher auf. Auch von Alkohol wird es gelöst, aber nicht von Aether. Es besitzt ein Drehungsvermögen nach links.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Salicin schon in der Kälte mit blutrother Farbe auf; durch diese Reaction läßt sich das Salicin schon beim Betupfen der Rinde von Weiden oder Pappeln mit Schwefelsäure erkennen. Verdünnte Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzen im Sieden das Salicin in Glykose $C^{12}H^{12}O^{12}$ und in eine harzähnliche Substanz, Saliretin $C^{14}H^{6}O^{2}$; es ist:

$$C^{26}H^{18}O^{14} = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{14}H^{6}O^{2}.$$

§ 1545. Salpetersäure giebt mit dem Salicin je nach der

Concentration der Säure sehr verschiedenartige Produkte. Läßt man 1 Th. Salicin mit 10 Th. Salpetersäure von 20° Baumé 1—2 Tage lang unter häufigem Umschütteln stehen, so erhält man eine gelbe Flüssigkeit, woraus sich kleine weiße Krystallnadeln von Helicin absetzen. Dieses ist in heißem Wasser sehr leicht, in kaltem sehr schwer löslich; seine Formel ist $C^{26}H^{16}O^{14}+3HO$; bei 100° verliert es leicht 3 Aeq. Wasser ohne sich wesentlich zu verändern; es schmilzt bei 175°. Durch Lösungen von Kali, Baryt oder Ammoniak wird es in Glykose und in Spiräaöl $C^{14}H^{6}O^{4}$ zersetzt:

$$C^{26}H^{16}O^{14}+2HO=C^{12}H^{12}O^{12}+C^{14}H^{6}O^{4}.$$

Bei Anwesenheit von Wasser wird das Helicin leicht vom Chlor angegriffen; es bildet sich Monochlorhelicin $C^{26}H^{15}ClO^{14}.2HO$ dieses wird durch Kalilauge in Glykose $C^{12}H^{12}O^{12}$ und in Monochlorspiräaöl $C^{14}H^{5}ClO^{4}$ zersetzt. Monobromhelicin entsteht auf ganz analogem Wege und liefert mit Kali behandelt ganz analoge Zersetzungsprodukte.

Bierhefe und Synaptase versetzen das Helicin in eine wirkliche Gährung, wobei es in Glykose und in Spiräaöl zerfällt; ganz analoge Zersetzung erfährt das Monochlorhelicin durch jene Gährungsmittel, indem es in Glykose und in Monochlorspiräaöl zersetzt wird.

Läßt man Salpetersäure im concentrirten Zustande und heiß auf Salicin wirken, so bilden sich Oxalsäure und Pikrinsäure.

Chlor wirkt auf das Salicin nur bei Anwesenheit von Wasser, wobei sich gechlorte Substitutionsprodukte des Salicins bilden, die zugleich gewisse Mengen von Wasser aufnehmen:

Monochlorsalicin . . . $C^{26}H^{17}Cl\,O^{14}+4HO$,
Bichlorsalicin . . . . $C^{26}H^{16}Cl^{2}O^{14}+2HO$,
Trichlorsalicin . . . . $C^{26}H^{15}Cl^{3}O^{14}+2HO$.

Durch Chromsäure oder ein Gemenge von Schwefelsäure und saurem chromsauren Kali wird das Salicin in salicylige Säure und in Ameisensäure verwandelt.

§ 1546. Bierhefe und die Eiweißsubstanzen äußern auf das Salicin keine Wirkung; Synaptase versetzt es dagegen in

eine merkwürdige Art von Gährung, durch die aus dem Salicin Glykose und Saliginin $C^{14}H^{8}O^{4}$ entsteht; es ist nämlich

$$C^{26}H^{18}O^{14} + 2HO = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{14}H^{8}O^{4}.$$

Um diese Zersetzung auszuführen, vertheilt man 50 Th. fein gepulvertes Salicin in 200 Th. destillirtem Wasser und setzt etwa 3 Th. Synaptase zu; das Ganze läßt man in einem Kolben im Wasserbade unter öfterem Umschütteln bei 40° 10 bis 12 Stunden stehn.

Das gebildete Saligenin setzt sich zum Theil in kleinen rhomboedrischen Krystallen ab; das noch in der Lösung zurückbleibende fällt man durch Zusatz eines gleichen Volums Aether zur Flüssigkeit. Dieser Aether nimmt nun alles Saligenin aus der wässrigen Lösung auf; nach dem Verdunsten des Aethers bleibt das Saligenin zurück. Der in der wässrigen Lösung zurückgebliebene Zucker läßt sich entweder an seinen optischen Eigenschaften oder durch Gährung mit Hefe leicht erkennen.

Das Saligenin löst sich in siedendem Wasser in jedem Verhältnisse; bei gewöhnlicher Temperatur verlangt es 15 Th.; in Alkohol und Aether ist es sehr leicht löslich. Es besitzt kein optisches Drehungsvermögen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 82°; bei fortgesetztem Erhitzen verwandelt es sich in Saliretin; verdünnte Mineralsäuren bringen diese Umwandlung sehr rasch hervor. Durch Wirkung der Synaptase auf Mono-, Bi- und Trichlorsalicin entsteht dem entsprechend Mono-, Bi- und Trichlorsaligenin. Diese merkwürdige Thatsache beweist, daß die Substitution des Wasserstoffs durch Chlorgas im Salicin für die Gährung kein Hinderniß bildet.

Salicylige Säure, $C^{14}H^{5}O^{3}.HO$.

§ 1547. Wir sagten oben (§ 1543), daß das durch Destillation der Blüthen von Spiraea Ulmaria mit Wasser erhaltene Oel nur salicylige Säure sei. Dieselbe ist aber in den Blüthen nicht präformirt enthalten, denn man kann die Blüthen mit Alkohol ausziehen, ohne eine Spur davon zu erhalten. Diese ölige Säure bildet sich erst bei der Destillation

der Blüthen mit Wasser; wahrscheinlich auf ähnliche Weise, wie sich beim Stehen der bittern Mandeln mit Wasser Bittermandelöl bildet. Bei der Destillation jener Blüthen mit Wasser erhält man außer dem sauren Oele, noch ein neutrales, mit Terpenthinöl isomerisches Oel und eine flüchtige krystallinische Substanz. Aus diesem Gemenge zieht man das saure Oel, die salicylige Säure durch Schütteln mit Kalilauge aus; wird das Ganze jetzt noch einmal destillirt, so geht das neutrale Oel mit der krystallinischen Substanz über und salicyligsaures Kali bleibt in der Retorte zurück. Dieses Salz wird durch schweflige Säure zersetzt und die freigewordene salicylige Säure abdestillirt.

Aus dem Salicin erhält man die salicylige Säure auf folgende Art: 3 Th. Salicin und 3 Th. doppeltchromsaures Kali werden in 24 Th. Wasser gelöst und mit 4½ Th. Schwefelsäure nebst 12 Th. Wasser aus einer Vorlage destillirt. Die Zersetzung erfolgt allmählig; wenn sie beendigt scheint, so steigert man nach und nach die Temperatur und kühlt die Vorlage recht gut ab. Man erhält so ein von etwas Ameisensäure schwach saures Wasser und unter demselben sammelt sich ein röthliches Oel; wird dieses 24 Stunden mit Chlorcalcium hingestellt und nochmals destillirt, so erhält man völlig reine salicylige Säure.

Die reine salicylige Säure (Spiräaöl) ist eine farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft roth färbt; sie riecht bittermandelartig; auf der Haut macht sie gelbe Flecken, die aber, wie Jod-Flecken, bald verschwinden; sie siedet bei 196°; bei 13° ist ihre Dichtigkeit 1,173; ihre Dichtigkeit ist 4,27; ihrem Aequivalente $C^{14}H^{5}O^{3}.HO$ entsprechen also 4 Vol. Dampf. Si zeigt kein optisches Drehungsvermögen. In Wasser ist sie fast unlöslich, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse löslich. Obgleich sie Lakmuspapier nicht röthet, so zersetzt sie kohlensaure Salze doch schon in der Kälte. Es ist wohl zu beachten, daß sich uns hier in der salicyligen Säure und in der Benzoesäure ein merkwürdiges Beispiel von Isomerie darbietet, indem beide dieselbe Formel und dieselbe Dampfdichte besitzen.

Mit Kali bildet die salicylige Säure zweierlei Verbindungen:

neutrales salicyligsaures Kali $KO. C^{14}H^5O^3 + 2HO$ scheidet sich als eine gelbe krystallinische Masse ab, wenn man eine concentrirte Kalilauge mit salicyliger Säure versetzt. Man löst diese Masse in heißem absoluten Alkohol und aus dieser Lösung scheidet es sich in goldgelben krystallinischen Blättern aus. Mittelst dieses Salzes lassen sich durch doppelte Zersetzung leicht die salicyligsauren Salze von Baryt, Kalk, Zinkoxyd, Bleioxyd, Silberoxyd u. s. w. darstellen. Die wässrige Lösung des salicyligsauren Kalis zersetzt sich leicht unter Bildung von ameisensaurem Kali und von einer Verbindung des Kalis mit einer schwarzen Substanz $C^{20}H^8O^{10}$, die man Melansäure genannt hat.

Versetzt man eine heiße alkoholische Lösung des neutralen Kalisalzes mit überschüssiger salicyliger Säure, so scheidet sich beim Erkalten zweifach salicyligsaures Kali $(KO + HO). 2C^{14}H^5O^3$ in farblosen Nadeln ab; dieses Salz ist weniger leicht zersetzbar als das neutrale Salz.

Die salicylige Säure absorbirt Ammoniakgas und verwandelt sich in gelbes krystallinisches salicyligsaures Ammoniak $NH^4O. C^{14}H^5O^3$; dieselbe Verbindung entsteht, wenn man salicylige Säure in wässriger Ammoniaklösung auflöst; hat man aber die Säure vorher in ihrem dreifachen Volum Alkohol aufgelöst und setzt nun unter Umschütteln das Ammoniak tropfenweise zu, so bilden sich gelbe Nadeln, die sich beim Erwärmen leicht wieder auflösen. Beim Erkalten scheidet sich dann die neue Verbindung in goldgelben prismatischen Krystallen aus. Ihre Formel ist $C^{42}H^{18}N^2O^6 = C^{42}H^{14}(NH^2)^2O^6$. Die Bildung dieser Verbindung erklärt sich aus folgender Gleichung:

$$3(C^{14}H^5O^3. HO) + 2NH^3 = C^{42}H^{14}(NH^2)^2O^6 + HO.$$

Man hat sie Salhydramid genannt. Sie ist in Wasser, selbst beim Sieden unlöslich.

Chlor wird von der salicyligen Säure schon in der Kälte unter Erhitzung absorbirt; dabei entweicht Chlorwasserstoffgas und endlich erstarrt das Oel. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man monochlorsalicylige Säure $C^{14}H^4ClO^3 + HO$ in farblosen perlmutterglänzenden Krystallblättern. Diese

Säure bildet mit Basen feste Salze nach der Formel $KO. C^{14}H^4ClO^3$; mit Ammoniakgas giebt sie **Monochlorsalicylamid** $C^{42}H^{11}Cl^3(NH^2)^2O^6$.

Mit Brom erhält man in analoger Weise **monobromsalicylige Säure** $C^{14}H^4BrO^3. HO$.

Erhitzt man salicylige Säure mit Salpetersäure von mittlerer Stärke, so entwickelt sich Untersalpetersäure und das Oel erstarrt krystallinisch; nachdem man diese Krystalle mit etwas kaltem Wasser abgewaschen hat, löst man sie wieder in heißem Wasser auf. Diese Lösung liefert beim Verdunsten die nitrosalicylige Säure in gelben prismatischen Krystallen $C^{14}H^4(NO^4)O^3$. Sie verbindet sich mit Basen zu Salzen, die beim Erhitzen leicht explodiren.

Salicylsäure, $C^{14}H^5O^5. HO$.

§ 1548. Wird salicylige Säure mit überschüssigem Kalihydrat erhitzt, so entwickelt sich Wasserstoffgas; hört man mit Erhitzen auf, sobald sich kein Gas mehr entwickelt, so entsteht dann auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zur wässrigen Lösung der geschmolzenen Masse ein krystallinischer Niederschlag. Durch Umkrystallisiren des Letzteren aus kochendem Wasser erhält man reine Salicylsäure $C^{14}H^5O^5. HO$, die nach folgender Gleichung entsteht:

$$C^{14}H^5O^3 + HO + KO. HO = KO. C^{14}H^5O^5 + 2H.$$

Die Salicylsäure entsteht also durch einfache Verbindung von 1 Aeq. salicyliger Säure mit 2 Aeq. Sauerstoff.

Die Salicylsäure löst sich in siedendem Wasser; in kaltem Wasser ist sie aber fast unlöslich; dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether; sie läßt sich unzersetzt verflüchtigen; die sublimirte Säure sieht der Benzoesäure sehr ähnlich; sie röthet Lakmus und zersetzt die kohlensauren Salze. Sie besitzt kein optisches Drehungsvermögen. Von Brom und Chlor wird sie heftig angegriffen, wobei Mono- und Bichlorsalicylsäure und Mono- und Bibromsalicylsäure entstehen.

Rauchende Salpetersäure verwandelt die Salicylsäure in

eine röthliche harzartige Masse, die man mit kaltem Wasser abwäscht und darauf in siedendem Wasser löst; aus der Auflösung setzen sich gelbliche Nadeln ab, die leicht schmelzbar und flüchtig sind, nämlich Nitrosalicylsäure, $C^{14}H^{4}(NO^{4})O^{5}.HO$.

Salicylsaures Methyloxyd, $C^{2}H^{3}O.C^{14}H^{5}O^{5}$.

§ 1549. Man erhält diesen Aether leicht durch Destillation einer Mischung von 2 Th. Holzgeist und 2 Th. Salicylsäure und 1 Th. Schwefelsäure. Es bildet eine fast farblose hellgelbliche Flüssigkeit, die bei 220° siedet; bei 10° ist ihre Dichtigkeit 1,18; nach der Dampfdichte von 5,42 entspricht ihr Aequivalent $C^{2}H^{3}O.C^{14}H^{5}O^{5}$ 2 Vol. Dampf. Es ist fast unlöslich in Wasser; in Alkohol und Aether ist es leicht löslich.

Das salicylsaure Methyloxyd kommt natürlich vor in einem ätherischen Oele, welches in Nordamerika aus den Blättern von Gaultheria procumbens, einer auf Neu-Jersey häufig wachsenden Ericee, wintergreen genannt, destillirt wird. Wird dies Oel rectificirt, so geht zuerst ein flüssiger Kohlenwasserstoff über, der dem Terpenthinöl isomerisch ist und darauf das salicylsaure Methyloxyd.

Dieser Aether verhält sich gegen Basen wie eine wirkliche Säure; mit Kali bildet er ein Salz, das mit perlmutterglänzenden Spießchen krystallisirt. Läßt man aber überschüssiges Kali in der Wärme darauf einwirken, so wird dieser Aether auf die gewöhnliche Weise zersetzt, d. h. er liefert salicylsaures Kali und Holzgeist.

Chlor und Brom wirken leicht auf das salicylsaure Methyloxyd und geben folgende Substitutionsprodukte:

Monochlorsalicylsaures Methyloxyd . . . $C^{2}H^{3}O.C^{14}H^{5}Cl\,O^{5}$,
Bichlorsalicylsaures Methyloxyd . . . . $C^{2}H^{3}O.C^{14}H^{4}Cl^{2}O^{5}$,
Monobromsalicylsaures Methyloxyd . . $C^{2}H^{3}O.C^{14}H^{5}Br\,O^{5}$,
Bibromsalicylsaures Methyloxyd . . . . $C^{2}H^{3}O.C^{14}H^{4}Br^{2}O^{5}$.

Mit einer heißen Kalilauge zersetzt liefern diese Substitutionsprodukte Holzgeist und das Kalisalz der entsprechenden chlor- oder bromhaltigen Salicylsäure.

Rauchende Salpetersäure verwandelt das salicylsaure Methyloxyd in nitrosalicylsaures Methyloxyd $C^2H^3O. C^{14}H^4(NO^4)O^5$.

Mischt man in einer verschlossenen Flasche 1 Vol. salicylsaures Methyloxyd mit 5—6 Vol. concentrirter Ammoniaklösung, so verschwindet der Aether nach einiger Zeit. Wenn man dann die Flüssigkeit verdampft und den Rückstand destillirt, so erhält man eine gelbe Masse, die sich aus der Lösung in kochendem Wasser in Krystallnadeln abscheidet. Die Formel dieser Verbindung ist; $C^{14}H^5(NH^2)O^4$; folgende Gleichung drückt ihre Entstehung aus der wasserfreien Salicylsäure aus:

$$C^{14}H^5O^5 + NH^3 = C^{14}H^5(NH^2)O^4 + HO.$$

Dies sogenannte Salicylamid löst sich in siedendem Wasser, in kaltem Wasser ist es fast unlöslich, aber leicht löslich in Alkohol und Aether; es läßt sich unzersetzt sublimiren. Bei der Behandlung mit Säuren bildet sich wieder Ammoniak und Salicylsäure daraus. Behandelt man die obigen Substitutionsprodukte des salicylsauren Methyloxydes, d. h. dessen Chlor-, Brom- und Nitro-Verbindungen mit Ammoniak, so erhält man dem entsprechend Mono- oder Bichlorsalicylamid, Mono- oder Bibromsalicylamid, oder Nitrosalicylamid.

Läßt man salicylsaures Methyloxyd auf Kalk oder wasserfreien Baryt tröpfeln, so bildet sich kohlensaurer Kalk oder Baryt und es destillirt eine neue Substanz, Anisol, $C^{14}H^8O^2$ über. Folgende Gleichung entspricht dieser Zersetzung:

$$C^2H^3O. C^{14}H^5O^5 + 2BaO = 2(BaO. CO^2) + C^{14}H^8O^2.$$

Das Anisol ist farblos, sehr dünnflüssig, von angenehm aromatischem Geruche; es siedet bei 150°, ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether.

Salicylsaures Aethyloxyd, $C^4H^5O. C^{14}H^5O^5$.

§ 1650. Wenn man 2 Th. absoluten Alkohol, 1½ Th. Salicylsäure und 1 Schwefelsäure mit einander destillirt; so erhält man das salicylsaure Aethyloxyd, was sich ebenso wie der vorige Methyläther wie eine Säure mit Basen zu Salzen verbindet. Es giebt auch mit Ammoniak Salicylamid und mit

Chlor, Brom und Salpetersäure analoge Substitutionsprodukte, wie das salicylsaure Methyloxyd.

Zimmtöl und die Cinnamylreihe.

§ 1551. Im Handel kommen zwei Arten von Zimmtöl vor, das eine von Ceylon, das andere von China; das chinesische ist das geschätzteste; es besitzt den milden angenehmen Geruch der Zimmtrinde, welcher dem Oel von Ceylon nicht so rein zukommt. Wenn man zerstoßene Zimmrinde 12 Stunden lang mit Wasser stehen läßt, darauf das Wasser mit Kochsalz sättigt und das Ganze destillirt, so geht eine milchige Flüssigkeit über, die ein röthlichgelbes Oel absetzt, ähnlich dem Oele des Handels.

Die Zimmtöle scheinen Gemenge von sogenanntem Cinnamylwasserstoff, dem insbesondere sogenanntem Zimmtöl mit anderen noch nicht näher untersuchten Oelen zu sein. Zur Abscheidung des eigentlichen Zimmtöles schüttelt man das käufliche Zimmtöl mit concentrirter Salpetersäure; nach einiger Zeit bilden sich lange prismatische Krystalle. Die Menge der so erhaltenen Krystalle ist sehr wechselnd bei den verschiedenen Oelen des Handels. Die abgeschiedenen Krystalle werden in Fließpapier ausgepreßt; sie haben die Formel $C^{18}H^{8}O^{2}.NO^{5} + HO$. Mit Wasser zersetzen sie sich leicht in wässrige Salpetersäure und in Zimmtöl $C^{18}H^{8}O^{2}$.

Das reine Zimmtöl bildet eine farblose ölige Flüssigkeit, die mit Salpetersäure vollständig zu der eben beschriebenen krystallinischen Verbindung erstarrt. Es absorbirt Chlorwasserstoffgas und bildet so die Verbindung $C^{18}H^{8}O^{2}.HCl$. Chlor wirkt sehr heftig auf das Oel ein und wenn man die Substanz in der Wärme mit Chlor bis zu Ende sättigt, so bilden sich weiße Krystallnadeln von Quadrichlorzimmtöl, $C^{18}H^{4}Cl^{4}O^{2}$, auch Chlorocinnose genannt.

An der Luft absorbirt das Zimmtöl Sauerstoffgas und verwandelt sich in eine eigenthümliche Säure $C^{18}H^{7}O^{3}.HO$, die gleich als **Zimmtsäure** beschrieben werden soll und die

sich betrachten läßt, als wäre sie aus dem Zimmtöle durch Substitution von 1 Aeq. Sauerstoff an die Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff entstanden. Diese Säure entsteht auch, wenn man Zimmtöl mit Kalihydrat behandelt, dabei entwickelt sich Wasserstoffgas; läßt man aber das Kali noch länger fortwirken, so findet sich in der Lösung nur benzoesaures Kali, $KO.C^{14}H^5O^3$.

Concentrirte siedende Salpetersäure verwandelt das Zimmtöl in Bittermandelöl und in Nitrobenzoesäure.

Zimmtsäure, $C^{18}H^7O^3.HO$.

§ 1552. Wie wir schon angegeben haben, entsteht Zimmtsäure, wenn sich Zimmtöl oxydirt; aber sie ist schon fertig gebildet im Tolu- und Perubalsam enthalten und daraus leicht abzuscheiden. Man läßt den Perubalsam langsam unter beständigem Umschütteln in Kalkmilch fließen. Die Harze des Balsams verbinden sich mit dem Kalk zu unlöslichen Verbindungen; zieht man mit siedendem Wasser aus, so löst sich der zimmtsaure Kalk und krystallisirt beim Erkalten wieder heraus. Zersetzt man dann eine siedende Lösung des zimmtsauren Kalks mit Chlorwasserstoffsäure, so krystallisirt nach dem Erkalten die Zimmtsäure in perlmutterglänzenden, farblosen Blättern. Diese Säure schmilzt bei 129° nnd siedet bei 300°. Ihre Salze mit den Alkalien und den alkalischen Erden sind leicht löslich in Wasser, die meisten übrigen aber unlöslich. Ihre allgemeine Formel ist, abgesehen von einem etwaigen Gehalte an Krystallwasser, $RO.C^{18}H^7O^3$.

Leitet man Chlorwasserstoffgas in eine Auflösung von Zimmtsäure in absolutem Alkohol oder in Holzgeist, so bildet sich zimmtsaures Aethyloxyd $C^4H^5O.C^{18}H^7O^3$ oder zimmtsaures Methyloxyd $C^2H^3O.C^{18}H^7O^3$.

Durch Erhitzen von 1 Th. Zimmtsäure wit 8 Th. concentrirter Schwefelsäure erhält man eine schwammige Masse, die zuerst mit Wasser abgewaschen und darauf in siedendem Alkohol gelöst wird; beim Erkalten scheiden sich nadelförmige Krystalle von Nitrozimmtsäure $C^{18}H^6(NO^4)O^3.HO$ aus, die in starker Hitze schmelzen.

Cinnamên, $H^{16}C^8$.

(Styrol.)

§ 1553. Leitet man Dämpfe von Zimmtsäure durch ein dunkelrothglühendes Glasrohr, so geht neben Kohlensäure ein flüssiger, farbloser Kohlenwasserstoff über, das Cinnamen $C^{16}H^8$:

$$C^{18}H^7O^3 . HO = C^{16}H^8 + 2CO^2.$$

Dieselbe Substanz entsteht auch, wenn man zimmtsaures Kupferoxyd durch Erhitzen zersetzt; ferner bei der trocknen Destillation gewisser Harze, vorzüglich des Harzes von Liquidambar Styraciflua, was unter dem Namen Styrax liquida oder Storarbalsam im Handel vorkommt. Am besten stellt man es durch Destillation von 10 Kil. Styrax mit 3½ Kil. kohlensaurem Natron und der hinreichenden Menge von Wasser dar; dabei geht ein milchiges Wasser über, an dessen Oberfläche sich bei längerem Stehen das Cinnamen oder Styrol abscheidet. Der Styrax liefert auf diese Weise etwas mehr als $^1/_{100}$ seines Gewichtes. Das erhaltene Styrol läßt man einige Zeit über Chlorcalcium stehen, worauf es destillirt wird.

Das Cinnamen ist eine farblose Flüssigkeit, von durchdringendem Geruche; seine Dichtigkeit ist 0,95 bei 0°; es siedet bei 146°. Erhitzt man es in einem verschlossenem Glasrohr auf 200°, so wird es in einen isomerischen festen Körper, das Metacinnamen, verwandelt, welches in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. Wird dies Metacinnamen (auch Metastyrol genannt) wieder bis zur Destillation erhitzt, so geht wieder flüssiges Cinnamen über.

Chlor wirkt schon in der Kälte auf das Cinnamen und verwandelt es in eine zähklebrige Flüssigkeit, deren empirische Formel $C^{16}H^8Cl^2$ rationeller $C^{16}H^7Cl . HCl$ geschrieben wird; durch Destillation mit Aetzkalk oder durch Behandlung mit einer alkoholischen Kalilauge liefert diese Verbindung Monochlorcinnamen $C^{16}H^7Cl$. Ganz analog läßt sich das Monobromcinnamen $C^{16}H^7Br$ und dessen Bromwasserstoffverbindung $C^{16}H^7Br . HBr$ darstellen.

An diese Produkte aus der Cinnamylreihe werden wir die Betrachtung des Peru- und des Tolubalsams anschließen, die zum Theil aus jenen Körpern bestehen.

Perubalsam.

§ 1554. Man findet im Handel zwei Arten Perubalsam: der eine ist flüssig, der andere ist fest, fast schwarz und scheint aus dem flüssigen hervorgegangen zu sein. Nur der flüssige ist näher untersucht. Man löst ihn in Alkohol von 36° und setzt dann eine alkoholische Kalilösung hinzu: das Harz des Balsams verbindet sich mit dem Kali zu einer in Alkohol fast unlöslichen Verbindung, während zimmtsaures Kali in der Lösung bleibt. Verdünnt man die alkoholische Flüssigkeit mit Wasser, so scheidet sich ein gemengtes Oel ab; dieses wird mit Steinöl vermischt, wodurch etwas Harz aus dem Oele abgeschieden wird. Diese Lösung wird in einer Kältemischung stark abgekühlt und mit ebenfalls stark abgekühltem schwachen Alkohol behandelt. Man zieht so ein Oel aus, das Cinnamein; der Rückstand wird mit siedendem Alkohol behandelt, der dann beim Erkalten krystallinisches Metacinnamein absetzt.

Das Metacinnamein ist leicht schmelzbar, unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol und Aether; es ist isomerisch mit dem Zimmtöl und wird von Kalihydrat unter Entwickelung von Wasserstoffgas in Zimmtsäure verwandelt.

Das Cinnamein ist flüssig und läßt sich nicht unzersetzt verflüchtigen; durch längere Berührung mit einer starken Kalilauge wird es in Zimmtsäure und in ein Oel, leichter als Wasser, nämlich Peruvin, $C^{18}H^{12}O^{2}$ zersetzt. Das Cinnamein entspricht der Formel: $C^{54}H^{26}O^{8}$; es enthält die Elemente von 2 Aeq. wasserfreier Zimmtsäure und von 1 Aeq. Peruvin:

$$C^{54}H^{26}O^{8} = 2(C^{18}H^{7}O^{3}) + C^{18}H^{12}O^{2}.$$

Hiernach besteht also der Perubalsam aus Cinnamein, Metacinnamein, Zimmtsäure, Peruvin und harzigen Substanzen.

Tolubalsam.

§ 1555. Der Tolubalsam besteht aus Harz, Zimmtsäure und einem Kohlenwasserstoff, isomer mit Terpenthinöl, der Tolên genannt ist. Wird der Balsam mit Kalilauge erhitzt, so entsteht benzoesaures Kali, wahrscheinlich auf Kosten der Harze. Das Tolên ist eine farblose bei 160° siedende Flüssigkeit.

Cumarin, $C^{18}H^{6}O^{4}$.

§ 1556. In den Bohnen (Cotyledonen) von **Dipterix odorata**, den sogenannten Tonkabohnen ist ein wohlriechender farbloser krystallisirbarer, flüchtiger Stoff enthalten, der sich oft schon mit bloßen Augen auf der Oberfläche der Bohnen erkennen läßt. Dieser Körper, den man Cumarin genannt hat, (auch Tonkakampher, cumarylige Säure, cumarige Säure,) ist aber auch aus Anthoxanthum odoratum, aus den Blüthen des Steinklee's, **Melilotus officinalis** (daher Melilotencampher genannt) und aus dem Waldmeister, **Asperula odorata**, dargestellt. Man erhält es am leichtesten aus den Tonkabohnen, die zerstoßen mit Alkohol von 36° erhitzt werden; die alkoholische Flüssigkeit wird abdestillirt; der syrupdicke Rückstand erstarrt dann krystallinisch. Diese Masse wird in kochendem Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt, worauf sich beim Erkalten das Cumarin in weißen Krystallnadeln abscheidet.

Das Cumarin schmilzt bei 50° und siedet bei 270° ohne Zersetzung; es riecht angenehm aromatisch und sein Dampf wirkt kräftig auf das Gehirn. In siedendem Wasser ist es merklich löslich; beim Erkalten scheidet es sich aber fast gänzlich wieder aus. In kalter monohydratischer Salpetersäure löst es sich unter Erhitzung auf; beim Verdünnen mit Wasser entsteht dann ein käsiger Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol kleine Nadeln von Nitrocumarin $C^{18}H^{5}(NO^{4})O^{4}$ liefert. Dieses schmilzt bei 170° und sublimirt unzersetzt in weißen perlmutterglänzenden Krystallen. Bei längerer Einwirkung der Salpetersäure wird das Cumarin in

Trinitrophensäure $C^{12}H^{2}(NO^{4})^{3}.HO$ verwandelt, wovon später die Rede sein wird.

Das Cumarin löst sich in verdünnter Kalilauge auf und wird durch Säuren daraus unverändert gefällt. Erhitzt man aber Cumarin mit concentrirter Kalilauge unter Zusatz von festem Kalihydrat zum Sieden, so bildet sich cumarsaures Kali $KO.C^{18}H^{7}O^{5}$. Bei stärkerer Hitze entwickelt sich Wasserstoff und es entsteht dann salicylsaures Kali. Die alkalische Masse wird wieder aufgenommen in Wasser, dann mit Chlorwasserstoff übersättigt, worauf sich die Cumarsäure abscheidet; die gleichzeitig gebildete und abgeschiedene Salicylsäure wird durch Abwaschen mit kaltem Wasser entfernt; durch Ammoniak wird dann die Cumarsäure gelöst; das unveränderte Cumarin bleibt ungelöst zurück. Nachdem man durch Kochen aus der ammoniakalischen Lösung alles überschüssige Ammoniak ausgetrieben hat, fällt man durch salpetersaures Silberoxyd cumarsaures Silberoxyd, woraus durch Chlorwasserstoffsäure die freie Cumarsäure abgeschieden und in Aether aufgenommen wird.

Die Cumarsäure ist weiß, krystallinisch, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich; auch in kochendem Wasser löst sie sich merklich, in kaltem Wasser fast gar nicht. Sie schmilzt bei 190°. Die allgemeine Formel der cumarsauren Salze ist $RO.C^{18}H^{7}O^{5}$; wie man sieht, unterscheidet sich die wasserfreie Cumarsäure von Cumarin nur durch einen Mehrgehalt der Elemente von 1 Aeq. Wasser.

Anisöl und die Anisylreihe.

§ 1557. Durch Destillation der Anissaamen mit Wasser erhält man ein schwachgelbliches ätherisches Oel, von charakteristischem Geruche des Anissaamens. Dieses Oel erstarrt bei niedriger Temperatur fast vollständig zu einer krystallinischen Masse. Man preßt diese Masse zwischen Fließpapier aus, um das noch weniger bekannte flüssige Oel abzuscheiden. Die ausgepreßte Masse wird aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält es so in weißen Krystallblättern, die bei 18° schmelzen und bei

220° sieden. Die Formel dieses festen Anisöls ist $C^{20}H^{12}O^{2}$. Im geschmolzenen Zustande dreht es optisch nach links.

Es absorbirt Chlorwasserstoffgas und bildet damit eine Verbindung $C^{20}H^{12}O^{2}.2HCl$. Chlor greift es an und liefert die Substitutionsprodukte:

Trichloranisöl . . . $C^{20}H^{9}Cl^{3}O^{2}$,
Quadrichloranisöl . . $C^{20}H^{8}Cl^{4}O^{2}$.

Mit Brom entsteht das Tribromanisöl $C^{20}H^{9}Br^{3}O^{2}$ und mit Salpetersäure Binitroanisöl $C^{20}H^{10}(NO^{4})^{2}O^{2}$.

Erhitzt man Anisöl mit schwacher Salpetersäure, so scheidet sich am Boden ein röthliches Oel aus. Nachdem dieses mit Wasser ausgewaschen ist, wird es rectificirt; dabei gehen zwei Substanzen über: die eine ist eine feste krystallinische Säure, Anissäure $C^{16}H^{7}O^{5}.HO$; die andere ist ein neutrales flüssiges Oel $C^{16}H^{8}O^{4}$, was Anisylwasserstoff genannt ist. Man sieht, daß die Anissäure betrachtet werden kann, wie ein Substitutionsprodukt des Anisylwasserstoffs, worin statt 1 Aeq. Wasserstoff 1 Aeq. Sauerstoff eingetreten ist; zwischen beiden Substanzen existirt also dieselbe Beziehung, wie zwischen Bittermandelöl und Benzoesäure, $C^{14}H^{5}O^{3}.HO$.

Das aus beiden Stoffen gemengte Destillat wird mit schwacher Kalilauge behandelt, um die Anissäure aufzulösen; der Anisylwasserstoff wird dann in einem Strome von Kohlensäuregas rectificirt. So erhalten bildet er ein farbloses Oel, was an der Luft rasch Sauerstoff anzieht und so in Anissäure übergeht. Chlor verwandelt es in Monochloranisylwasserstoff $C^{16}H^{7}ClO^{4}$. Läßt man Anisylwasserstoff tropfenweise auf schmelzendes Kalihydrat fallen, so bildet sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas, anissaures Kali.

Die Anissäure krystallisirt in weißen geruchlosen Nadeln, sie schmilzt bei 175° und verflüchtigt sich unzersetzt. In kochendem Wasser, in Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Die allgemeine Formel ihrer Salze ist $RO.C^{16}H^{7}O^{5}$. Mit Chlor und Brom entstehen chlor- und bromhaltige Substitutionsprodukte der Anissäure. Salpetersäure giebt zuerst Nitroanissäure, $C^{16}H^{6}(NO^{4})O^{5}.HO$; wird sie aber mit einer Mischung aus

rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure behandelt, so bildet sich Trinitroanissäure $C^{16}H^4(NO^4)^3O^5.HO$; bei der Destillation mit Aetzbaryt erhält man aus der Anissäure, Anisol $C^{14}H^8O^2$:

$$C^{16}H^7O^5.HO + 2BaO = 2(BaO.CO^2) + C^{14}H^8O^2.$$

Anisen, $C^{14}H^8$.

(Benzoen, Tolin, Toluol.)

§ 1558. Aehnlich wie sich das Benzin $C^{12}H^6$ zur Benzoesäure $C^{14}H^5O^3.HO$ verhält, so verhält sich das Anisen $C^{14}H^8$ zur Anissäure $C^{16}H^7O^5.HO$. Man erhält das Anisen durch Destillation des Harzes im Tolubalsam; das rohe Destillat wird rectificirt und nur das was unter 140° übergeht für sich aufgefangen. Das Destillat wird mehrmals nach einander über Aetzkali rectificirt und endlich über Chlorcalcium getrocknet. So stellt es eine farblose, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit dar, die bei 108° siedet. Bei 18° ist seine Dichtigkeit 0,87; die seines Dampfes 3,26, wonach das Aequivalent $C^{14}H^8$ 4 Vol. Dampf entspricht.

Chlor greift das Anisen leicht an und giebt:

Monochloranisen . . . $C^{14}H^7Cl$
Trichloranisen . . . . $C^{14}H^5Cl^3$
Sexochloranisen . . . $C^{14}H^2Cl^6$,

und die folgenden Verbindungen mit Chlorwasserstoff:

$$C^{14}H^5Cl^3.HCl,\ C^{14}H^5Cl^3.2HCl,\ C^{14}H^5Cl^3.3HCl.$$

§ 1559. Durch Behandlung mit Salpetersäure erhält man Nitroanisen $C^{14}H^7(NO^4)$ und Binitroanisen $C^{14}H^6(NO^4)^2$. Aus Nitroanisen entsteht durch Behandlung mit Ammoniumsulfhydrat eine organische Basis $C^{14}H^9N$, die den Namen Toluidin erhalten hat; diese Bildung ist ganz analog der des Anilins aus dem Nitrobenzin (§ 1538); es ist nämlich:

$$C^{14}H^7(NO^4) + 6(NH^4S.HS) = C^{14}H^9N + 6S + 4HO + 6(NH^4S).$$

Bei dieser Darstellung löst man das Nitroanisen in Alkohol und leitet dann nach einander Ammoniakgas und Schwefelwasserstoff zu. Darauf läßt man die Flüssigkeit einige Tage

ruhig stehen, erwärmt sie gelinde und leitet von Neuem Ammoniakgas und Schwefelwasserstoff hinein; endlich sättigt man sie mit Chlorwasserstoffsäure, verdampft auf den dritten Theil und destillirt den Rückstand mit Aetzkali. So erhält man in der Vorlage das Toluidin als ein farbloses Oel, was in der Kälte krystallinisch erstarrt. Um es von beigemengtem Ammoniak zu befreien, versetzt man es mit Oxalsäure; Alkohol löst dann das oxalsaure Toluidin auf und läßt das oxalsaure Ammoniak ungelöst. Das oxalsaure Toluidin wird durch Aetzkali zersetzt; es scheidet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit aus und erstarrt bald zu einer krystallinischen Kruste.

Das Toluidin schmilzt bei 40° und siedet bei 200°; seine Salze sind leicht krystallisirbar; ihre allgemeine Formel ist $(C^{14}H^{9}N.\ HO)\ \overline{A}$.

Römisch-Kümmelöl und die Cuminylreihe.

§ 1560. Der römische Kümmel (der Saamen von Cuminum Cyminum L.) liefert bei der Destillation mit Wasser ein ätherisches Oel, welches einen Kohlenwasserstoff $C^{20}H^{14}$, das Cymen, und ein sauerstoffhaltiges Oel $C^{20}H^{12}O^{2}$, das Cuminol, enthält.

Bei der Rectification des rohen Oeles geht das Cymen bei 200° zuerst über; man erhält diese Temperatur constant, so lange als noch etwas übergeht; darauf wechselt man die Vorlage, leitet einen Strom von Kohlensäure durch die Retorte und destillirt nun bei verstärktem Feuer das Cuminol.

Das Cuminol ist farblos, riecht stark nach römischem Kümmel, schmeckt scharf und brennend; es siedet bei 220°. Seine Dampfdichte ist 5,24, wonach seinem Aequivalente $C^{20}H^{12}O^{2}$ 4 Vol. Dampf entsprechen. Es absorbirt an der Luft rasch Sauerstoffgas und verwandelt sich in Cuminsäure $C^{20}H^{11}O^{3}.HO$; diese Umwandlung erleidet es sehr leicht beim Sieden mit concentrirter Kalilauge, und noch rascher, wenn man es tropfenweise auf schmelzendes Kalihydrat fallen läßt; in letzterem Falle entwickelt sich Wasserstoffgas. Auch die gewöhnlichen

Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, wässriges Chlor, Chromsäure u. s. w. verwandeln das Cuminol in Cuminsäure.

Trocknes Chlor greift das Cuminol schon im zerstreuten Lichte an und bildet Monochlorcuminol $C^{20}H^{11}ClO^{2}$; Brom bildet damit Monobromcuminol $C^{20}H^{11}BrO^{2}$.

Cuminsäure, $C^{20}H^{11}O^{3}.HO$.

§ 1561. Man bereitet diese Säure gewöhnlich auf die Weise, daß man auf wässriges Kalihydrat, was in einer Retorte schmilzt, durch ein im Tubulus befestigtes fein ausgezogenes Eingußrohr tropfenweise rohes Römisch-Kümmelöl fallen läßt; das Cymen wird nicht angegriffen, und destillirt unverändert über, während das Cuminol sich in Cuminsäure verwandelt und mit dem Kali verbindet. Die alkalische Masse wird in Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt und mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure zersetzt, wodurch die Cuminsäure in Flocken gefällt wird; durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man sie in schönen prismatischen Tafeln.

Die Cuminsäure schmilzt bei einigen Graden über 100° und siedet bei 260°; sie sublimirt unzersetzt in krystallinischen Nadeln. Heißes Wasser löst sie in geringer Menge auf, beim Erkalten scheidet sich aber alles bis auf Spuren wieder aus. Alkohol und Aether lösen sie in großer Menge. Die allgemeine Formel ihrer Salze ist

$$RO.C^{20}H^{11}O^{3}.$$

Cymen, $C^{20}H^{14}$.

§ 1562. Wir haben schon (§ 1560) das beste Verfahren beschrieben, um das Cymen aus dem rohen Römisch-Kümmelöl abzuscheiden. Es ist farblos, von angenehmem Geruche, der an Citronen erinnert. Es siedet bei 175°; seine Dampfdichte ist 4,64; danach entsprechen seinem Aequivalente 4 Vol. Dampf. Rauchende Schwefelsäure giebt damit eine gepaarte Säure $C^{20}H^{13}.S^{2}O^{5}.HO$, die mit Baryt ein lösliches Salz bildet.

Nelkenöl.

§ 1563. Die Gewürznelken geben bei der Destillation mit Wasser ein gelbliches Oel von sehr verwickelter Zusammensetzung; es hat mit dem des Nelkenpfeffers große Aehnlichkeit; schon 4 verschiedene Substanzen sind aus diesem Oel abgeschieden: ein Kohlenwasserstoff, isomer mit Terpenthinöl; ein sauerstoffhaltiges Oel $C^{20}H^{11}O^{3}.HO$, Eugeninsäure genannt, weil es sich wie eine Säure verhält; und zwei neutrale krystallinische Körper, das Eugenin und das Caryophyllin.

Aus dem von den Gewürznelken abdestillirten Wasser setzt sich mit der Zeit eine in perlmutterglänzenden Flittern krystallisirte Substanz ab, das Eugenin $C^{20}H^{12}O^{4}$, isomerisch mit der Eugeninsäure.

Aus dem rohen Nelkenöl setzen sich mit der Zeit feine farblose Nadeln von Caryophyllin, $C^{20}H^{16}O^{2}$, ab, welches isomerisch mit dem Laurineencampher ist.

Mischt man das rohe Nelkenöl mit einer concentrirten Kalilösung, so erstarrt es zu einer butterartigen krystallinischen Masse. Destillirt man diese Masse mit Wasser, so geht der neutrale Kohlenwasserstoff allein über und die Eugeninsäure bleibt mit Kali verbunden im Rückstande. Man behandelt diesen Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure, worauf sich die freie Säure als eine farblose Flüssigkeit abscheidet, die bei 245° siedet; man destillirt sie in einem Strome von Kohlensäuregas.

An der Luft absorbirt die Eugeninsäure Sauerstoffgas und verwandelt sich in ein Harz. Sie bildet mit Kali, Natron und Kalk krystallisirbare Salze. Die allgemeine Formel dieser Salze ist $RO.C^{20}H^{11}O^{3}$.

Fuselöl oder Amylalkohol, $C^{10}H^{12}O^{2}$.

§ 1564. Man erhält dieses Oel als Rückstand bei der Destillation des Kartoffelbranntweins; aber auch aus Kornbranntwein und Traubenweingeist läßt es sich abscheiden; es scheint also ein beständiges Produkt der Alkoholgährung zu

sein. Bei der Destillation des Kartoffelbranntweins geht es gegen das Ende am reichlichsten über; das milchige Wasser, was zuletzt destillirt, scheidet bei ruhigem Stehen ein Oel ab, welches sich an der Oberfläche abscheidet. Die Zusammensetzung dieses Oeles ist sehr complicirt; es beginnt bei 85° zu sieden, allmählig steigt sein Siedepunkt auf 132°, worauf es sich einige Zeit erhält. Das letzte Produkt, was man besonders auffängt, besteht fast gänzlich aus dem gesuchten Oele. Man reinigt es durch neue Rectificationen, wobei man den bei 132° übergehenden Theil für sich auffammelt.

Das Fuselöl oder Kartoffelöl stellt in diesem Zustande ein farbloses Oel von starkem unangenehmen Geruche und scharfem brennenden Geschmacke dar. Seine Dichtigkeit ist 0,818 bei 15°; seine Dampfdichte ist 3,15; wonach das Aequivalent $C^{10}H^{12}O^{2}$ 4 Volumen entspricht. Bei —20° erstarrt es in krystallinischen Blättchen; auf Papier macht es einen verschwindenden Fettfleck. Das Fuselöl läßt sich durch einen brennenden Körper nur dann entzünden, wenn es vorher auf 50—60° erwärmt ist. Erst dann bildet es hinlänglich viel Dampf, um die Verbrennung zu unterhalten. In Wasser ist es nicht merklich löslich; in Alkohol und Aether dagegen nach jedem Verhältnisse. Es besitzt ein optisches Drehungsvermögen nach links.

Es sind aus dem Fuselöl zahlreiche Verbindungen dargestellt, die mit den entsprechenden Gliedern der Methyl- und Aethylreihe so große Analogie darbieten, daß die Chemiker das Fuselöl als einen wirklichen Alkohol, Amylalkohol oder Amyloxydhydrat, $C^{10}H^{11}O \cdot HO$, dem Holzgeist und Weingeist an die Seite gestellt haben.

Wirkung der Schwefelsäure auf Amylalkohol.

§ 1565. Schüttelt man gleiche Theile Fuselöl und concentrirte Schwefelsäure durch einander, so bildet sich eine braune Flüssigkeit, die, mit kohlensaurem Baryt gesättigt, nach Abscheidung des schwefelsauren Baryts ein lösliches Barytsalz liefert. Die dunkle Lösung wird mit Thierkohle entfärbt und bei gelinder

Wärme verdunstet; so erhält man kleine krystallinische Blättchen von schwefelsaurem Amyloxydbaryt, $BaO.(C^{10}H^{11}O.2SO^3) + 3HO$. Dies Salz zersetzt sich bei 100°. Durch Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kali erhält man nach dem Verdunsten unter der Luftpumpe einen krystallinischen Rückstand von schwefelsaurem Amyloxyd-Kali, $KO.(C^{10}H^{11}O.2SO^3)$. Fällt man dagegen den Baryt durch tropfenweise zugesetzte Schwefelsäure vollständig aus, so erhält man die freie Amyloxydschwefelsäure, die sich im Sieden leicht in Schwefelsäure und Amylalkohol $C^{10}H^{11}O.HO$ zerlegt.

§ 1566. Läßt man überschüssige concentrirte Schwefelsäure auf Amylalkohol wirken und erhitzt zum Sieden, so erhält man ein Kohlenwasserstoffgas, $C^{10}H^{10}$, das Amylen, welches sich zum Amylalkohol verhält, wie das Elaylgas zum Weinalkohol. Alle Agentien, die dem Weinalkohol Wasser entziehen, wirken auch auf den Amylalkohol ganz analog; so bringt z. B. wasserfreie Phosphorsäure, oder schon eine sehr concentrirte Lösung von Phosphorsäure, ferner Fluorborgas oder Fluorkieselgas, Chlorzink dieselbe Wirkung wie concentrirte Schwefelsäure hervor. Da das Chlorzink die schärfste Zersetzung giebt, so wendet man es gewöhnlich an, um das Amylen vollkommen rein zu erhalten. Man erhitzt in einer Retorte den Amylalkohol mit einer Lösung von Chlorzink, die am Aräometer 70° zeigt; während die Temperatur steigt, schüttelt man häufig um; endlich löst sich das Fuselöl vollständig auf, worauf man dann bis zur Destillation erhitzt. Die destillirte Flüssigkeit wird in einer tubulirten Retorte von Neuem destillirt und unter Beachtung eines durch den Tubulus eingesenkten Thermometers nur der flüchtigste Theil aufgefangen. Dieser wird dann wiederholt mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt und endlich noch einmal destillirt.

Das so erhaltene Amylen ist farblos, dünnflüssig, siedet bei 39°; seine Dampfdichte ist 2,45; sein Aequivalent $C^{10}H^{10}$ entspricht also 4 Vol. Dampf, wie beim Elayl.

Das Amylen läßt sich in zwei polymerische Produkte verwandeln, nämlich in Paramylen $C^{20}H^{20}$ und in Meta-

mylen, $C^{30}H^{30}$ oder $C^{40}H^{40}$. Beide entstehen gewöhnlich gleichzeitig mit dem Amylen und finden sich in der zuletzt destillirten Portion des Amylens. Man kann sie aber auch direkt erhalten, indem man Amylen wiederholt mit Chlorzink destillirt. Das Paramylen siedet bei 160°; da seine Dampfdichte doppelt so groß als beim Amylen ist, so hat man ihm die Formel $C^{20}H^{20}$ gegeben. Das Metamylen siedet erst bei 300°; es ist aber wahrscheinlich noch nicht rein dargestellt.

§ 1567. Es ist bisher noch nicht gelungen das Amyloxyd, den Aether der Amylreihe, $C^{10}H^{11}O$, durch Wirkung der Schwefelsäure auf Amylalkohol darzustellen, dagegen hat man diesen Körper durch Behandlung des gleich näher zu besprechenden Amylchlorürs $C^{10}H^{11}Cl$ mit einer alkoholischen Kalilösung erhalten. Es ist eine farblose angenehm riechende und bei 110° siedende Flüssigkeit.

Amyloxydverbindungen.

§ 1568. Man kennt bis jetzt weder das neutrale schwefelsaure, noch das salpetersaure, aber wohl das salpetrigsaure Amyloxyd $C^{10}H^{11}O.NO^3$; dieses bildet sich, wenn man die Dämpfe von salpetriger Säure, durch Einwirkung von Salpetersäure auf Stärke entwickelt, in Amylalkohol leitet. Durch Destillation erhält man daraus das salpetrigsaure Amyloxyd, als eine blaßgelbe Flüssigkeit, die zuerst mehrmals mit Wasser, dann mit einer schwachen Kalilauge gewaschen, hiernach über Chlorcalcium getrocknet und endlich noch einmal destillirt wird. Es siedet bei 96°; nach seiner Dampfdichte von 4,03 entspricht das Aequivalent $C^{10}H^{11}O.NO^3$ 4 Vol. Dampf, analog dem entsprechenden Produkte aus der Aethylreihe. Derselbe Aether entsteht, wenn Salpetersäure auf Amylalkohol wirkt; indessen bilden sich in diesem Falle zugleich verschiedene Oxydationsprodukte, vorzüglich Valeriansäure und Amylaldehyd.

Behandelt man Amylalkohol, ganz wie es oben (§ 1348) näher beschrieben ist, mit geschmolzener und zum feinsten Pulver zerriebenen Borsäure, so erhält man im Rückstande zweifach

borsaures Amyloxyd, $C^{10}H^{11}O.2BO^3$; in der Kälte ist dasselbe fest; aber bei 120° wird es zäh teigartig. Es kann unzersetzt auf 300° erhitzt werden; angezündet brennt es mit grüner Flamme; von Wasser wird es zersetzt.

Leitet man Chlorbor in Amylalkohol, so erhält man eine ölartige bei 275° unverändert siedende Flüssigkeit; diese ist dreifach borsaures Amyloxyd $C^{10}H^{11}O.3BO^3$. Seine Dampfdichte ist 10,55.

Läßt man Amylalkohol tropfenweise in Chlorkiesel fallen, wobei das Gemenge fleißig umgeschüttelt wird, so erhält man durch Destillation bei 320—340° eine Flüssigkeit, die nach wiederholter Rectification dreifach kieselsaures Amyloxyd, $C^{10}H^{11}O.3SiO^3$ liefert. Wasser zersetzt es langsam.

Essigsaures Amyloxyd $C^{10}H^{11}O.C^4H^3O^3$ erhält man durch Destillation von 1 Th. Amylalkohol mit 2 Th. essigsaurem Kali und 1 Th. concentrirter Schwefelsäure. Man wäscht das Produkt mit alkalischem Wasser, trocknet über Chlorcalcium und rectificirt noch einmal über Glätte. So erhalten ist es eine farblose, aromatisch riechende und bei 125° siedende Flüssigkeit. Seine Dampfdichte ist 4,46; wonach das Aequivalent 4 Vol. Dampf entspricht, analog dem essigsauren Methyloxyd und Aethyloxyd.

Mit Oxalsäure liefert der Amylalkohol zwei Verbindungen, die den entsprechenden Verbindungen der Aethyl- und Methylreihe ganz analog sind. Durch Erhitzen der Oxalsäure mit Amylalkohol erhält man eine Flüssigkeit, die nach der Sättigung mit kohlensaurem Kalk löslichen krystallisirbaren amyloxalsauren Kalk $CaO.(C^{10}H^{11}O.2C^2O^3) + 2HO$ giebt, woraus sich durch doppelte Zersetzung zahlreiche andere amyloxalsaure Salze darstellen lassen.

Destillirt man dagegen Amylalkohol mit Oxalsäure, so erhält man eine Flüssigkeit, die bei 260° siedet, oxalsaures Amyloxyd, $C^{10}H^{11}O.C^2O^3$. Während das optische Drehungsvermögen des Amylalkohols nach links gerichtet ist, dreht das oxalsaure Amyloxyd nach rechts. Mit einer wässrigen Ammoniaklösung behandelt, giebt es Oxamid; leitet man aber Ammo-

niakgas durch eine Lösung von oxalsaurem Amyloxyd in absolutem Alkohol, so erhält man eine Flüssigkeit, die nach dem Verdunsten krystallisirbares oxaminsaures Amyloxyd $C^{10}H^{11}O.(C^4O^5.NH^2)$ liefert.

Amylverbindungen.

§ 1569. Wir haben oben (§ 1567) gesehen, wie man den einfachen Amyläther, das Amyloxyd $C^{10}H^{11}O$, darstellt. Man erhält das Amylchlorür $C^{10}H^{11}Cl$, wenn man gleiche Theile Phosphorchlorid und Amylalkohol destillirt; das Destillat wird mit alkalischem Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Mit der Zeit entsteht er auch, wenn Chlorwasserstoffsäure auf Amylalkohol einwirkt. Das Amylchlorür bildet eine farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruch; es siedet bei 102°; sein Aequivalent entspricht 4 Vol. Dampf. Chlor wirkt kräftig darauf ein; unter Mitwirkung des direkten Sonnenlichtes erhält man als Endprodukt die Verbindung $C^{10}H^3Cl^9$ (also Octochloramylchlorür).

Läßt man bei gelinder Wärme 15 Th. Amylalkohol, 8 Th. Jod und 1 Th. Phosphor auf einander wirken, so destillirt hernach beim Erhitzen eine Flüssigkeit, die nach mehrmaligem Waschen mit Wasser, getrocknet über Chlorcalcium und noch einmal destillirt Amyljodür $C^{10}H^{11}J$ darstellt.

Durch Destillation einer concentrirten Lösung von amylschwefelsaurem Kalk und von Cyankalium erhält man Amylcyanür $C^{10}H^{11}Cy$.

Aus Amylchlorür erhält man beim Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelkalium Amylsulfür $C^{10}H^{11}S$, eine farblose Flüssigkeit von sehr unangenehmem Geruche, die bei 206° siedet. Ihr Aequivalent entspricht 2 Vol. Dampf.

Amylsulfhydrat $C^{10}H^{11}S.HS$ (auch Amyl-Mercaptan genannt) entsteht bei Destillation von Amylchlorür $C^{10}H^{11}Cl$ mit einer alkoholischen Auflösung von Kaliumsulfhydrat. Es ist farblos, ölartig, riecht knoblauchartig; es siedet bei 117°; seine Dichtigkeit ist bei 21° 0,825. Mit Quecksilberoxyd bildet

es Wasser und Schwefelamyl-Schwefelquecksilber (Amylsulfhydrargyrat) $C^{10}H^{11}S.HgS$.

Oxydationsprodukte des Amylalkohols.

§ 1570. Durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf den Amylalkohol entsteht aus diesem eine Säure $C^{10}H^{9}O^{3}.HO$, die man deßhalb Amylsäure genannt hat; dieselbe Säure findet sich in verschiedenen Pflanzen, vorzüglich in der Baldrianwurzel (Valeriana officinalis), woher sie den Namen Valeriansäure erhalten hat. Diese Säure verhält sich zum Amylalkohol ($C^{10}H^{9}O^{3}.HO$ und $C^{10}H^{12}O^{2}$), wie die Essigsäure zum Weinalkohol ($C^{4}H^{3}O^{3}.HO$ und $C^{4}H^{6}O^{2}$), und wie die Ameisensäure zum Holzalkohol ($C^{2}HO^{3}.HO$ und $C^{2}H^{4}O^{2}$). Auch die dem Aldehyd der Aethylreihe entsprechende Verbindung, Amylaldehyd $C^{10}H^{10}O^{2}$, ist dargestellt; nur läßt es sich schwer von den übrigen Oxydationsprodukten des Amylalkohols trennen.

Wird Amylalkohol mit Schwefelsäure und doppelt chromsaurem Kali erhitzt, so geht mit dem Wasser Valeriansäure, $C^{10}H^{9}O^{3}.HO$ und valeriansaures Amyloxyd $C^{10}H^{11}O.C^{10}H^{9}O^{3}$ über. Durch Kalilauge wird die Valeriansäure des Destillates aufgelöst; das valeriansaure Amyloxyd bleibt zurück; aber auch dieses kann vollständig in Valeriansäure verwandelt werden, wenn man es in Dampfform über Natronkalk leitet. Man benutzt diese Zersetzung, um die Valeriansäure unmittelbar rein darzustellen, indem man über Natronkalk, der im Oelbade auf 200—250° erhitzt ist, Dämpfe von Amylalkohol streichen läßt. Anfangs entwickelt sich reines Wasserstoffgas, später aber Kohlenwasserstoffe. Man läßt den Kolben geschützt vor Luftzutritt erkalten und öffnet ihn unter Wasser; die in Wasser zertheilte Masse wird mit überschüssiger Schwefelsäure destillirt. Das Destillat wird mit kohlensaurem Natron gesättigt und zur Trockne verdampft; den Rückstand destillirt man mit Phosphorsäure; die Valeriansäure scheidet sich als eine ölige Schicht auf dem übergegangenen Wasser ab.

§ 1571. Um aus den Baldrianwurzeln Valeriansäure zu erhalten, destillirt man sie mit Wasser, welches stark mit Schwefelsäure angesäuert ist; eine viel größere Ausbeute erhält man aber, wenn man 1 Kil. Baldrianwurzeln mit 100 Gr. Schwefelsäure 60 Gr. zweifach chromsaurem Kali und 5 Liter Wasser destillirt. Dies rührt daher, daß die Wurzeln ein ätherisches Oel, Valerol $C^{12}H^{10}O^{2}$, enthalten, welches durch Oxydation Valeriansäure liefert. Man destillirt erst, nachdem man das Gemenge 24 Stunden lang hat maceriren lassen.

Die Valeriansäure oder Amylsäure ist eine farblose Flüssigkeit, die stark nach Baldrian riecht; bei 17° ist ihre Dichtigkeit 0,937. Ihr Aequivalent $C^{10}H^{9}O^{3}$. HO entspricht 4 Vol. Dampf. In Wasser ist sie sehr wenig, in Alkohol und Aether nach jedem Verhältnisse löslich. Die meisten valeriansauren Salze sind auflöslich; die alkalischen Salze sind schwer krystallisirbar; das Barytsalz bildet kleine glänzende Prismen. Das valeriansaure Silberoxyd, AgO. $C^{10}H^{9}O^{3}$ ist unlöslich.

Chlor greift die Valeriansäure schon bei Abschluß des Sonnenlichtes an und bildet Trichlorvaleriansäure $C^{10}H^{6}Cl^{3}O^{3}$. HO; wenn diese Umwandlung vollständig erfolgen soll, so muß man gegen das Ende etwas erwärmen und das Chlorgas durchströmen lassen, bis sich kein Chlorwasserstoffgas mehr entwickelt. Unter Mitwirkung des Sonnenlichtes geht die Wirkung noch weiter und es entsteht Quadrichlorvaleriansäure, $C^{10}H^{5}Cl^{4}O^{3}$. HO.

Aus dem valeriansauren Baryt erhält man durch trockne Destillation über freiem Feuer und Rectification des Destillates, wobei nur das bei 100° Ueberdestillirende aufgesammelt wird, den Amylaldehyd, auch Valerianaldehyd genannt, $C^{10}H^{10}O^{2}$; von Oxydationsmitteln wird daraus leicht Valeriansäure; in Berührung mit Platinschwamm vermag diese Substanz schon den Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen.

Das ätherische Oel des Weins oder der Oenanthäther, $C^4H^5O . C^{14}H^{13}O^2$.

§ 1572. Der Wein enthält ein ätherisches Oel, dem man großentheils den eigenthümlichen Geruch des Weines, die Blume oder das Bouquet zuschreibt. Dies Oel besteht aus einer Verbindung von Aethyloxyd mit einer Säure, die man Oenanthsäure genannt hat (von οἶνος Wein und ἄνθος Blume).

Bei der Destillation großer Mengen von Wein oder von Tresternbranntwein geht gegen das Ende der Destillation ein Oel über, welches ein Gemenge von freier Oenanthsäure mit Oenanthäther darstellt. Da der Oenanthäther flüchtiger ist als die freie Säure, so läßt sich schon durch fractionirte Destillation des Gemenges eine unvollständige Scheidung bewirken; die ersten Produkte sind viel reicher an Oenanthäther. Um den Aether rein zu erhalten, schüttelt man das rohe Oel mit einer heißen Lösung von kohlensaurem Natron, wodurch die freie Säure aufgelöst wird. Zuletzt erhitzt man das Ganze bis zum Kochen, damit sich der Aether leichter an der Oberfläche als eine ölige Schicht abscheiden kann. Man hebt es ab, unterwirft es noch einmal derselben Behandlung, trocknet es dann über Chlorcalcium und rectificirt es endlich.

Das önanthsaure Aethyloxyd stellt so eine farblose Flüssigkeit dar, von sehr durchdringendem Weingeruche, von scharfem und unangenehmem Geschmacke. In Wasser ist es unlöslich, aber leicht löslich in Alkohol und in Aether. Seine Dichtigkeit ist 0,862; es siedet bei 230°, seine Dampfdichte ist 10,48; sein Aequivalent $C^4H^5O . C^{14}H^{13}O^2$ entspricht danach 2 Vol. Dampf. Von heißer Kali- oder Natronlauge wird es leicht zersetzt, wobei unter Abscheidung von Alkohol ein önanthsaures Alkali zurückbleibt. Zersetzt man dies letztere dann mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich die Oenanthsäure als ein farbloses Oel ab, was nur mit heißem Wasser gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet zu werden braucht.

Die Oenanthsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur butterartig; in der Wärme wird sie sehr dünnflüssig; ihr Siedepunkt

liegt bei 300°. In Wasser ist sie zwar nicht merklich löslich, aber sie röthet doch Lakmus. Alkohol und Aether lösen sie reichlich auf. Die destillirte Säure ist wasserfrei $C^{14}H^{13}O^{2}$; aber in Berührung mit Wasser nimmt sie 1 Aeq. Wasser auf und ist dann $C^{14}H^{13}O^{2}. HO$. Wird ein Gemenge von 5 Th. ätherschwefelsaurem Kali mit 1 Th. monohydratischer Oenanthsäure auf 150° erhitzt, so destillirt Oenanthäther über, der mit einer warmen Lösung von kohlensaurem Natron gereinigt wird. Destillirt man ein Gemenge von concentrirter Schwefelsäure mit Oenanthsäure und Holzgeist, so erhält man önanthsaures Methyloxyd $C^{2}3HO. C^{14}H^{13}O^{2}$.

Da man den Oenanthäther im ungegohrnen Traubensafte nicht aufgefunden hat, so kann man diese Verbindung nur als ein bei der Gährung entstandenes Produkt betrachten.

Cautschuc.

§ 1573. Das Cautschuc findet sich im Milchsafte vieler Pflanzen; ähnlich wie die Fettkügelchen in der Milch, ist es dort in einer wässrigen Flüssigkeit in kleinen Kügelchen suspendirt. Das meiste Cautschuc kommt aus Südamerika und Java zu uns; die dort hauptsächlich auf Cautschuc benutzten Bäume sind: Siphonia cahucha und Ficus elastica. Der Milchsaft dieser Bäume enthält gegen 30% Cautschuc; läßt man denselben ruhig stehen, so scheiden sich die Kügelchen als ein klebriger Rahm an der Oberfläche ab; noch leichter erfolgt diese Ausscheidung, wenn man die Dichtigkeit des Wassers durch Zusatz von Kochsalz erhöht.

Zur Gewinnung des Milchsaftes macht man am unteren Stammende der Cautschucbäume tiefe Einschnitte und fängt den ausfließenden Saft in irdenen Gefäßen auf. In luftdicht verschlossenen Flaschen läßt sich dieser Saft ohne wesentliche Veränderung zu erleiden lange aufbewahren. Bisher kam der größte Theil des Cautschucs in Gestalt von birnförmigen Flaschen in den Handel, die außen bald eben, bald mit vertieften Zeichnungen versehen sind, gewöhnlich dunkelbraun gefärbt. Um

diese Birnen zu erhalten, bedienen sich die Indianer birnförmiger Massen aus Lehm als Form, auf diesen streicht man den Milchsaft schichtenweise auf und läßt ihn an der Sonne oder gewöhnlicher am Feuer trocknen. Wenn die Cautschuc-Lage so durch allmähliges Auftragen die gehörige Dicke erlangt hat, so legt man das Ganze in Wasser; der Lehm wird von innen aufgeweicht und kann aus der Oeffnung ausgeleert werden. Die schwarzbraune Farbe der Substanz rührt von dem aus der Flamme des Feuers abgesetzten Ruß her.

Um reines Cautschuc zu erhalten, muß man sich des Milchsaftes selbst bedienen: dieser wird mit seinem 4fachen Gewichte Wasser gemengt und 24 Stunden ruhig hingestellt; die Cautschuc-Kügelchen sammeln sich an der Oberfläche rahmartig. Man nimmt diesen Rahm ab und vertheilt ihn in reinem Wasser, welches mit etwas Kochsalz und Salzsäure versetzt ist; wenn sich das Cautschuc wieder abgesetzt hat, so wird es von Neuem mit reinem Wasser ausgewaschen, bis dieses nichts mehr auflöst. Es wird nun zwischen Papier zusammengedrückt und unter der Luftpumpe getrocknet. So gereinigt stellt das Cautschuc eine weiße elastische Masse dar, deren Dichtigkeit 0,925 ist; es enthält 87,2 Kohlenstoff und 12,8 Wasserstoff.

Auf höchst mannigfache Weise wird das Cautschuc für sehr verschiedene industrielle Zwecke verarbeitet, worauf wir hier indessen nicht näher eingehen können. Durch seine große Elasticität und seine Undurchdringlichkeit für Luft und Wasser eignet es sich zu sehr vielfacher Anwendung in der Chirurgie, Chemie und Physik, so wie zur Verfertigung mannigfacher Bekleidungs-Gegenstände.

In der Kälte ist das Cautschuc hart; es weicht aber leicht bei mäßiger Wärme; bei 25° ist es sehr biegsam. Bei 120° schmilzt es zu einer zähen Flüssigkeit, die sehr langsam wieder fest wird. Bei höherer Temperatur wird es dünnflüssiger und bleibt dann selbst in der Kälte stets klebrig. Dieses geschmolzenen Cautschucs, welches mit ein wenig fettem Oel verdünnt ist, bedient man sich mit Vortheil zum Schmieren von Hähnen. Es läßt sich mit einem flammenden Körper entzünden und brennt

dann mit einer leuchtenden stark rußenden Flamme. Wird es bis zur trocknen Destillation erhitzt, so giebt es mehrere ätherische Oele, von sehr verschiedener Flüchtigkeit, die bei wiederholter Destillation wiederum verändert werden.

Das Cautschuc ist in Wasser und Alkohol unlöslich. In siedendem Wässer wird es zwar aufgeweicht aber nicht gelöst. Aether, ätherische Oele, Kohlensulfid lösen es aber auf und geben damit Flüssigkeiten, die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine elastische und undurchdringliche Schicht von Cautschuc anf den Gegenständen zurücklassen, die man damit überstrichen hat.

Gutta-Percha.

§ 1574. Aehnlich wie aus den Cautschuc-Bäumen das Cautschuc gewonnen wird, erhält man in Ostindien, vorzüglich in Hinterindien aus einer Art der Gattung Bassia, einem zur Familie der Sapotaceen gehörigen Baume, die Gutta-Percha, die auch bereits in der Industrie mannigfache Anwendung gefunden hat. Diese Substanz ist im reinen Zustande weiß, in der Kälte ist sie nicht elastisch, fast hornartig; in der Wärme erweicht sie bald und wird etwas elastisch; nach dem Erkalten erhärtet sie wieder. Sie brennt angezündet wie Cautschuc mit leuchtender und rußender Flamme. Wasser, Alkohol, Säuren und Alkalien äußern keine Wirkung darauf; Aether und ätherische Oele weichen sie anfangs auf; endlich lösen sie dieselbe. Ihre Elementar-Zusammensetzung ist der des Cautschucs sehr ähnlich, man fand in ihr 87,8 Kohlenstoff und 12,2 Wasserstoff.

Harze.

§ 1575. Man umfaßt mit dem Namen Harze eine große Anzahl fester Stoffe, die meistens gelöst in ätherischen Oelen als weiche Massen zum Theil sehr reichlich aus gewissen Pflanzen

ausfließen, und die alle entweder gar nicht oder nur zum kleineren Theile in Wasser löslich sind. Die Harze sind nicht flüchtig, bisweilen farblos, meistens aber gelb oder braun gefärbt; in absolutem Alkohol sind sie größtentheils leicht löslich; bisweilen krystallisiren sie aus solchen Lösungen beim Verdampfen des Alkohols. Mit den Alkalien und andern Metalloxyden bilden sie bestimmte Verbindungen. Am genauesten sind die Harze des Terpenthins untersucht; sie sollen hier allein näher betrachtet werden.

Wenn man den Terpenthin, der aus Pinus maritima ausfließt, mit Wasser destillirt, so geht mit dem Wasser Terpenthinöl über und Colophon bleibt zurück. Das Colophon besteht aus drei Harzen, die sich wie Säuren verhalten und Pimarsäure, Sylvinsäure und Pininsäure genannt sind; sie haben alle drei dieselbe Elementar-Zusammensetzung entsprechend der Formel $C^{46}H^{30}O^{4} = C^{40}H^{29}O^{3}. HO$.

Die Pimarsäure ist im Colophon stets vorwaltend und manches Colophon scheint allein aus ihr zu bestehen. Zu ihrer Darstellung behandelt man gepulvertes Colophon mit einer Mischung von 5—6 Th. Alkohol und 1 Th. Aether: Sylvinsäure und Pininsäure lösen sich auf, und die meiste Pimarsäure bleibt ungelöst zurück; sie wird dann mehrmals aus siedendem Alkohol umdestillirt; die Pimarsäure löst sich sehr leicht in Aether; von kaltem Alkohol fordert sie ihr zehnfaches, von siedendem Alkohol nur ihr gleiches Gewicht. Sie schmilzt bei 125°; indessen geht sie dabei in eine isomerische Modification über, was sich leicht zu erkennen giebt, indem sie jetzt nur 1 Th. kalten Alkohol zur Lösung fordert. Indessen ist diese Modification nicht beständig, denn nach einiger Zeit regenerirt sich die Pimarsäure wieder mit ihren ursprünglichen Eigenschaften und bald setzt sich aus der alkoholischen Lösung der größte Theil derselben in Krystallen ab.

Die krystallisirte Pimarsäure selbst verwandelt sich bei langem Aufbewahren von selbst in Pininsäure; sie wird dann wieder in ihrem gleichen Gewichte Alkohol löslich und krystallisirt nicht wieder.

Bei der trocknen Destillation der Pimarsäure geht eine ölige Substanz über, die im Retortenhalse schon erstarrt. Sie wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt. So erhält man krystallinische Blätter von Sylvinsäure, die schon vorher als Bestandtheil des Colophons genannt wurde; von der Pimarsäure ist sie durch ihre Krystallform verschieden; sie schmilzt wie letztere bei 125° und fordert 8—10 Th. Alkohol zur Lösung.

Im Handel kommen sehr zahlreiche Harze vor, die je nach ihrer verschiedenen Abstammung manche Unterschiede darbieten, aber doch in ihrem chemischen Verhalten mit den Harzen des Terpenthins vielfache Analogieen darbieten.

Die Harze geben bei der Destillation sehr verschiedene Zersetzungsprodukte, worunter Kohlenwasserstoffgase eine wesentliche Stelle einnehmen, so daß man sich der Harze auch technisch zur Bereitung dieser Kohlenwasserstoffgase bedient, die, weil sie mit leuchtender Flamme brennen, als Leuchtgas benutzt werden. Außerdem entstehen auch flüssige und feste Kohlenwasserstoffe; unter andern hat man aus diesen beiden letzteren Produkten folgende Substanzen abgeschieden:

Retinaphtha $C^{14}H^{8}$; flüssig; siedet bei 108°;

Retinyl $C^{18}H^{12}$; flüssig; siedet bei 150°;

Retinol $C^{12}H^{6}$ isomerisch mit Benzin, siedet bei 240°;

Retisterén $C^{20}H^{8}$; isomerisch mit Naphthalin; krystallinisch; schmilzt bei 65° und siedet bei 325°.

Schwefelhaltige ätherische Oele.

§ 1576. Genau bekannt sind bis jetzt erst zwei schwefelhaltige ätherische Oele: das der Saamen des schwarzen Senfs und das des Knoblauchs; ihre Zahl wird sich aber höchst wahrscheinlich mit der Zeit noch sehr vermehren.

Knoblauchöl, C^6H^5S.

§ 1577. Durch Destillation der Knoblauchzwiebeln mit Wasser erhält man ein braunes Oel von höchst unangenehmem Knoblauchgeruche; dieses wird noch einmal für sich aus einem Salzwasserbade destillirt und dies rectificirte Oel wiederholt auf blankes Kalium gegossen, bis sich dieses nicht mehr verändert. Das Knoblauchöl stellt dann eine farblose, widerwärtig riechende Flüssigkeit dar, die leichter als Wasser ist und unverändert destillirt werden kann. Seine Formel ist C^6H^5S. Nach seinem chemischen Verhalten betrachtet man es als das Sulfuret eines Kohlenwasserstoffs C^6H^5, der zwar noch nicht isolirt ist, den man indessen Allyl, und danach das Knoblauchöl Allylsulfuret oder Schwefelallyl genannt hat. Mischt man concentrirte alkoholische Lösungen von Knoblauchöl und von Quecksilberchlorid mit einander, so entsteht ein weißer Niederschlag, der nach gehörigem Auswaschen mit Alkohol die Formel $(HgS)^2 . C^6H^5S + (HgCl)^2 . C^6H^5Cl$ besitzt. Alkoholische Lösungen von Knoblauchöl und von Platinchlorid mit einander gemengt, geben auf Zusatz von Wasser einen gelben Niederschlag von der Formel $3(PtS^2 . C^6H^5S) + PtCl^2 . C^6H^5Cl$. Alkoholische Lösungen von Knoblauchöl und von salpetersaurem Silberoxyd mit einander gemengt, geben einen weißen krystallinischen Niederschlag, der mit schwarzem Schwefelsilber gemengt ist; zieht man diesen Niederschlag bei Abschluß des Lichtes mit kochendem Wasser aus, so scheiden sich beim Erkalten der Lösung im Dunkeln weiße glänzende Krystalle aus, deren Zusammensetzung der Formel $AgO . NO^5 . C^{65}HO$ entspricht; Ammoniak scheidet aus diesen Krystallen Allyloxyd C^6H^5O, als ein flüchtiges farbloses Oel von unangenehmem Geruche aus, was mit salpetersaurem Silberoxyd direkt die vorherige krystallisirte Verbindung wieder giebt.

Senföl, $C^8H^5NS^2$.

§ 1578. Wie in den bittern Mandeln das Bittermandelöl nicht fertig gebildet vorhanden ist, sondern erst durch eine Art

Gährung gebildet wird, so verhält es sich auch mit dem ätherischen Oele, welches durch Destillation des schwarzen Senfs erhalten wird. Auch hier preßt man zuerst das fette Oel möglichst gut aus; der Preßkuchen wird mit Wasser angerührt und mehrere Stunden stehen gelassen. Die anfangs geruchlose Masse nimmt bald den stechenden scharfen Senfgeruch an. Destillirt man nun mit Wasser, so geht nebst Wasser ein gelbes fettes Oel über. Wird dies noch einmal mit Wasser destillirt, so entfärbt es sich beträchtlich; um es aber ganz rein zu erhalten, wird es noch einmal rectificirt und das Destillat, was vor 145° übergeht, getrennt für sich aufgefangen, weil nun erst der Siedepunkt constant wird und nun reines Senföl übergeht.

So gereinigt bildet es eine farblose Flüssigkeit, deren Dämpfe die Schleimhaut der Nase und Augen heftig reizen; es siedet bei 145°. Seine Dampfdichte beträgt 3,4; sein Aequivalent $C^8H^5NS^2$ entspricht 4 Vol. Dampf; in Wasser ist es sehr wenig löslich, aber sehr leicht in Alkohol und Aether. Es besitzt kein optisches Drehungsvermögen. Statt der empirischen Formel $C^8H^5NS^2$ muß man, um seine eigentliche Constitution anzudeuten, ihm die rationelle Formel $C^6H^5.C^2NS^2$ geben; hienach ist das Senföl wie das Knoblauchöl, eine Verbindung von Allyl C^6H^5 und zwar mit Schwefelcyan oder Rhodan C^2NS^2. Destillirt man nämlich Senföl mit einer Auflösung von Einfach-Schwefelkalium, so erhält man im Destillat Knoblauchöl oder Allylsulfuret C^6H^5S, und im Rückstande findet sich Schwefelcyankalium (Rhodankalium) KC^2NS^2. Leitet man aber Dämpfe von Senföl über Natronkalk, der auf 120° erhitzt ist, so destillirt Allyloxyd C^6H^5O, und im Rückstande finden sich Schwefelcyan- oder Rhodan-Metalle.

§ 1579. Wenn gasförmiges oder wässriges Ammoniak auf Senföl wirkt, so entsteht eine krystallisirbare organische Basis, Thiosinammin $C^8H^5NS^2NH^3$, auch Rhodallin genannt. Man löst sie wieder auf in kochendem Wasser, entfärbt mit etwas Thierkohle und verdunstet langsam zur Krystallisation; so erhält man das Thiosinammin in glänzend weißen prismatischen Krystallen. Es löst sich wohl in Chlorwasserstoffsäure,

ohne indessen damit eine krystallinische Verbindung zu bilden; auf Zusatz von Platinchlorid erfolgt aber in dieser Lösung ein gelber krystallinischer Niederschlag von der Formel $(C^8H^5 . C^2NS^2 . NH^3)HCl + PtCl^2$. Das Thiosinammin löst sich auch in andern Säuren, wie Schwefelsäure, Essigsäure, ohne indessen krystallisirte Verbindungen zu liefern.

Wird das Thiosinammin mit Bleioxyd oder Quecksilberoxyd erhitzt, so verliert es seinen Schwefel vollständig und es bildet sich eine neue Basis, das Sinammin $C^8H^6N^2$:

$$C^8H^5NS^2 . NH^3 + 2PbO = C^8H^6N^2 + 2PbS + 2HO.$$

Man mengt gepulvertes Thiosinammin mit frisch gefälltem feuchten Bleioxydhydrat und erhitzt das Gemenge auf dem Wasserbade, bis eine filtrirte Probe durch Zusatz von Kali nicht mehr geschwärzt wird. Darauf erschöpft man den Rückstand mit siedendem Alkohol, der das Sinammin auflöst und nach dem Verdunsten eine syrupdicke Masse zurückläßt, die allmählig krystallisirt.

Das Sinammin reagirt stark alkalisch; dennoch giebt es nur wenig krystallisirbare Salze; seine Lösung in Chlorwasserstoffsäure giebt mit Platinchlorid einen flockigen gelben Niederschlag von der Formel: $C^8H^6N^2 . 2HCl + 2PtCl^2$.

Versetzt man Senföl so lange mit Bleioxydhydrat, als sich dieses noch schwärzt, so zieht kochendes Wasser eine krystallisirbare Basis, das Sinapolin $C^{14}H^{12}N^2O^2$ aus:

$$2C^8H^5NS^2 + 6PbO + 2HO = C^{14}H^{12}N^2O^2 + 4PbS + 2(PbO . CO^2).$$

Aus seiner wässrigen Lösung krystallisirt das Sinapolin in fettglänzenden kleinen Spießchen; es bläut rothes Lakmuspapier; seine Lösung in Chlorwasserstoffsäure giebt mit Quecksilberchlorid einen krystallinischen Niederschlag.

Myronsäure und Myrosin.

§ 1580. In den schwarzen Senfsaamen ist an Kali gebunden eine Säure, die Myronsäure enthalten, die bei Gegenwart von Wasser und von einem besonderen Ferment, dem Myrosin, was auch im schwarzen Senf enthalten ist, rasch unter

Bildung von Senföl zersetzt wird. Um das myronsaure Kali zu erhalten, zieht man gut ausgepreßtes Senfmehl mit Alkohol von 85° aus. Das Ferment, das Myrosin, wird dabei coagulirt und unwirksam gemacht. Man preßt die Masse wieder aus und zieht nun mit lauwarmem Wasser das myronsaure Kali aus; durch Zusatz von Alkohol fällt man aus dieser Lösung einige schleimartige Verunreinigungen; nach dem Verdunsten bleibt krystallisirtes myronsaures Kali zurück.

Durch Zusatz von Weinsäure kann man aus der concentrirten Auflösung des myronsauren Kali's fast alles Kali abscheiden; die erhaltene sehr saure Flüssigkeit hinterläßt beim Verdunsten einen unkrystallinischen syrupartigen Rückstand. Die Zusammensetzung der Myronsäure ist noch nicht bestimmt.

Das Myrosin zieht man am besten aus weißen Senfsaamen mit kaltem Wasser aus, die filtrirte Flüssigkeit wird bei gelinder Wärme verdunstet und mit Alkohol das Myrosin daraus gefällt. Aus den schwarzen Senfsaamen kann man es nicht ausziehen, weil sich sonst sobald dieser mit Wasser benetzt wird, Senföl bildet. Das Myrosin läßt sich bei der Senföl-Gährung durch kein anderes Ferment ersetzen.

Ueber einige wichtige Produkte der trocknen Destillation organischer Körper.

§ 1581. Wir werden in diesem Abschnitte noch einige merkwürdige Körper zusammen stellen, die sich bei der trocknen Destillation organischer Substanzen bilden, die wir aber in keine der bisher betrachteten großen Reihen mit Sicherheit einreihen können. Auch werden wir die natürlich vorkommenden Kohlenwasserstoffe, bekannt unter dem Namen von Naphtha oder Steinöl hier anschließen, indem dieselben wahrscheinlich in der Erde auch auf jene Weise gebildet werden.

Naphthalin, $C^{20}H^{8}$.

§ 1582. Dieser merkwürdige Stoff tritt sehr häufig als Zersetzungsprodukt organischer Körper bei der trocknen Destillation auf. In beträchtlicher Menge erhält man es bei der der Destillation der Steinkohlen behufs der Leuchtgas-Fabrikation. Es setzt sich dort verunreinigt mit brenzlichem Oel und Ruß krystallinisch an den Wänden der Röhren ab, welche das Gas aus den Retorten weiter leiten, so daß man die Masse öfters ausräumen muß, um einer Verstopfung der Röhren vorzubeugen. Man erhält aus dieser Masse das Naphthalin am leichtesten durch das Sublimationsverfahren, was schon bei der Benzoesäure (§ 1537) näher beschrieben ist. Um das sublimirte Naphthalin von den letzten Unreinigkeiten zu befreien, wird es noch einmal aus kochendem Alkohol umkrystallisirt.

Das Naphthalin krystallisirt in weißen, fettglänzen, rhombischen Blättern; es besitzt einen eigenthümlichen lange haftenden Geruch; es schmilzt bei 79° und siedet bei 212°. Seine Dampfdichte ist 4,53, wonach das Aequivalent $C^{20}H^{8}$ 4 Vol. Dampf entspricht. Von heißem Wasser wird es in sehr geringer Menge aufgelöst, aber doch noch soviel, daß sich das Wasser beim Erkalten trübt. Von Alkohol fordert es 4 Th. zur Lösung; von Aether und ätherischen Oelen noch weniger.

§ 1583. Von Chlorgas wird das Naphthalin leicht angegriffen; bei dieser Einwirkung schmilzt es zuerst, wird aber bei längerer Einwirkung des Chlors wieder fest. Preßt man diese erstarrte Masse zwischen Fließpapier, so besitzt die aus Aether umkrystallisirte Substanz die Formel $C^{20}H^{8}.Cl^{4}$; sie läßt sich betrachten als eine Verbindung von 1 Aeq. Naphthalin mit 4 Aeq. Chlor. Die Flüssigkeit, die sich bei der ersten Einwirkung des Chlors bildet, hat die Formel $C^{20}H^{8}.Cl^{2}$ und wäre, so betrachtet, eine Verbindung von 1 Aeq. Naphthalin mit 2 Aeq. Chlor. Da aber sowohl die flüssige als die krystallisirte Verbindung beim Erwärmen in Chlorwasserstoff und in ein besonderes gechlortes Naphthalin zerfällt, so betrachtet man diese bei

der Chloration entstehenden Verbindungen richtiger in folgender Art: die erste flüssige als Chlorwasserstoff-Monochlornaphthalin $C^{20}H^7Cl.HCl$; die darauf entstehende feste krystallinische Verbindung als Doppelt-Chlorwasserstoff-Bichlornaphthalin $C^{20}H^6Cl^2.2HCl$. Sowohl das Monochlornaphthalin, als das Bichlornaphthalin scheiden sich beim Erwärmen ihrer Chlorwasserstoffverbindungen als ölartige Körper ab. Es lassen sich aber noch viele andere Substitutionsprodukte durch Wirkung des Chlors auf verschiedene Weise aus dem Naphthalin darstellen. Wir wollen hier nur die wichtigsten dieser dargestellten Verbindungen mit ihren Formeln anführen:

Naphthalin	$C^{20}H^8$.
Monochlornaphthalin . . .	$C^{20}H^7Cl$.
Bichlornaphthalin	$C^{20}H^6Cl^2$.
Trichlornaphthalin	$C^{20}H^5Cl^3$.
Quadrichlornaphthalin . . .	$C^{20}H^4Cl^4$.
Sexochlornaphthalin	$C^{20}H^2Cl^6$.
Octochlornaphthalin	$C^{20}Cl^8$.

Durch Einwirkung des Broms hat man erhalten:

Monobromnaphthalin	$C^{20}H^7Br$.
Bibromnaphthalin	$C^{20}H^6Br^2$.
Tribromnaphthalin	$C^{20}H^5Br^3$.
Quadribromnaphthalin	$C^{20}H^4Br^4$.

Durch nacheinander folgende Einwirkung von Brom und Chlor:

Monobrombichlornaphthalin	$C^{20}H^5BrCl^2$.
Bibrombichlornaphthalin	$C^{20}H^4Br^2Cl^2$.
Monobromtrichlornaphthalin . . .	$C^{20}H^4BrCl^3$.
Bibromtrichlornaphthalin	$C^{20}H^3Br^2Cl^3$.

An diese einfacheren Verbindungen müssen wir noch die weiter zusammengesetzten anreihen, die sich entweder als Verbindungen von Chlor und Brom mit Naphthalin und dessen Substitutionsprodukten oder richtiger als Verbindungen der Substitutionsproducte mit Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff betrachten lassen; wir werden ihre Formeln nach beiden Ansichten hier zusammenstellen:

$C^{20}H^8.Cl^2$	oder	$C^{20}H^7Cl.HCl.$
$C^{20}H^6Cl_2.Cl_2$		$C^{20}H^5Cl^3.HCl.$
$C^{20}H^6Br_2.Cl_2$		$C^{20}H^5Br^2Cl.HCl.$
$C^{20}H^5Br^3.Br_2$		$C^{20}H^4Br^4.HBr.$
$C^{20}H^8.Cl^4$		$C^{20}H^6Cl^2\ 2HCl.$
$C^{20}H^7Cl.Cl^4$		$C^{20}H^5Cl^3.2HCl.$
$C^{20}H^4Br^2Cl^2.Br_4$		$C^{20}H^2Br^4Cl^2.2HBr.$

§ 1584. Siedende Salpetersäure verwandelt das Naphthalin leicht in ein Oel, was beim Erkalten erstarrt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man reines Nitronaphthalin $C^{20}H^7(NO^4)$, worin also 1 Aeq. Wasserstoff durch die Gruppe NO^4 ersetzt ist. Durch weitere Einwirkung von Salpetersäure entsteht

Binitronaphthalin $C^{20}H^6(NO^4)_2$
und Trinitronaphthalin $C^{20}H^5(NO^4)^3$.

Behandelt man das Mononitronaphthalin $C^{20}H^7(NO^4)$ in alkoholischer Lösung mit Ammoniumsulfhydrat, so erhält man eine organische Basis Naphthalidam (auch Naphthalidin) genannt, von der Formel $C^{20}H^9N$:

$$C^{20}H^7(NO^4) + 6(NH^4S.HS) = C^{20}H^9N + 4HO + 6S + 6(NH^4S).$$

Diese Basis krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei 30° schmelzen; bei 300° siedet es unverändert. Mit Säuren giebt es krystallisirbare Salze; wie z. B. mit Chlorwasserstoff das Salz $C^{20}H^9N.HCl$; das schwefelsaure Naphthalidam ist $(C^{20}H^9N.HO).SO^3$.

Auch aus dem Binotronapthalin $C^{29}H^6NO^4)^2$ und dem Trinitronaphthalin $C^{20}H^5(NO^4)^3$ lassen sich durch Behandlung mit Ammoniumsulfhydrat die entsprechenden organischen Basen $C^{20}H^8N$ und $C^{20}H^7N^3$ darstellen. Wir haben hier also drei Beispiele, wo der Wasserstoff eines Kohlenwasserstoffs, des Naphthalins, statt durch Chlor, Brom oder durch die Gruppe (NO^4) durch die Gruppe (NH^2) d. h. Amid substituirt ist. Demnach wären nach der Substitutionstheorie diese drei Basen zu betrachten und zu nennen:

der Chloration entstehenden Verbindungen richtiger in folgender Art: die erste flüssige als Chlorwasserstoff-Monochlornaphthalin $C^{20}H^7Cl.HCl$; die darauf entstehende feste krystallinische Verbindung als Doppelt-Chlorwasserstoff-Bichlornaphthalin $C^{20}H^6Cl^2.2HCl$. Sowohl das Monochlornaphthalin, als das Bichlornaphthalin scheiden sich beim Erwärmen ihrer Chlorwasserstoffverbindungen als ölartige Körper ab. Es lassen sich aber noch viele andere Substitutionsprodukte durch Wirkung des Chlors auf verschiedene Weise aus dem Naphthalin darstellen. Wir wollen hier nur die wichtigsten dieser dargestellten Verbindungen mit ihren Formeln anführen:

Naphthalin	$C^{20}H^8$.
Monochlornaphthalin . . .	$C^{20}H^7Cl$.
Bichlornaphthalin	$C^{20}H^6Cl^2$.
Trichlornaphthalin	$C^{20}H^5Cl^3$.
Quadrichlornaphthalin . . .	$C^{20}H^4Cl^4$.
Sexochlornaphthalin	$C^{20}H^2Cl^6$.
Octochlornaphthalin	$C^{20}Cl^8$.

Durch Einwirkung des Broms hat man erhalten:

Monobromnaphthalin	$C^{20}H^7Br$.
Bibromnaphthalin	$C^{20}H^6Br^2$.
Tribromnaphthalin	$C^{20}H^5Br^3$.
Quadribromnaphthalin	$C^{20}H^4Br^4$.

Durch nacheinander folgende Einwirkung von Brom und Chlor:

Monobrombichlornaphthalin	$C^{20}H^5BrCl^2$.
Bibrombichlornaphthalin	$C^{20}H^4Br^2Cl^2$.
Monobromtrichlornaphthalin . . .	$C^{20}H^4BrCl^3$.
Bibromtrichlornaphthalin	$C^{20}H^3Br^2Cl^3$.

An diese einfacheren Verbindungen müssen wir noch die weiter zusammengesetzten anreihen, die sich entweder als Verbindungen von Chlor und Brom mit Naphthalin und dessen Substitutionsprodukten oder richtiger als Verbindungen der Substitutionsproducte mit Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff betrachten lassen; wir werden ihre Formeln nach beiden Ansichten hier zusammenstellen:

$C^{20}H^8 . Cl^2$ oder	$C^{20}H^7Cl . HCl.$
$C^{20}H^6Cl_2 . Cl_2$	$C^{20}H^5Cl^3 . HCl.$
$C^{20}H^6Br_2 . Cl_2$	$C^{20}H^5Br^2Cl . HCl.$
$C^{20}H^5Br^3 . Br_2$	$C^{20}H^4Br^4 . HBr.$
$C^{20}H^8 . Cl^4$	$C^{20}H^6Cl^2\ 2HCl.$
$C^{20}H^7Cl . Cl^4$	$C^{20}H^5Cl^3 . 2HCl.$
$C^{20}H^4Br^2Cl^2 . Br_4$	$C^{20}H^2Br^4Cl^2 . 2HBr.$

§ 1584. Siedende Salpetersäure verwandelt das Naphthalin leicht in ein Oel, was beim Erkalten erstarrt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man reines Nitronaphthalin $C^{20}H^7(NO^4)$, worin also 1 Aeq. Wasserstoff durch die Gruppe NO^4 ersetzt ist. Durch weitere Einwirkung von Salpetersäure entsteht

Binitronaphthalin $C^{20}H^6(NO^4)_2$
und Trinitronaphthalin $C^{20}H^5(NO^4)^3$.

Behandelt man das Mononitronaphthalin $C^{20}H^7(NO^4)$ in alkoholischer Lösung mit Ammoniumsulfhydrat, so erhält man eine organische Basis Naphthalidam (auch Naphthalidin) genannt, von der Formel $C^{20}H^9N$:

$$C^{20}H^7(NO^4) + 6(NH^4S . HS) = C^{20}H^9N + 4HO + 6S + 6(NH^4S).$$

Diese Basis krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei 30° schmelzen; bei 300° siedet es unverändert. Mit Säuren giebt es krystallisirbare Salze; wie z. B. mit Chlorwasserstoff das Salz $C^{20}H^9N . HCl$; das schwefelsaure Naphthalidam ist $(C^{20}H^9N . HO) . SO^3$.

Auch aus dem Binotronapthalin $C^{29}H^6NO^4)^2$ und dem Trinitronaphthalin $C^{20}H^5(NO^4)^3$ lassen sich durch Behandlung mit Ammoniumsulfhydrat die entsprechenden organischen Basen $C^{20}H^8N$ und $C^{20}H^7N^3$ darstellen. Wir haben hier also drei Beispiele, wo der Wasserstoff eines Kohlenwasserstoffs, des Naphthalins, statt durch Chlor, Brom oder durch die Gruppe (NO^4) durch die Gruppe (NH^2) d. h. Amid substituirt ist. Demnach wären nach der Substitutionstheorie diese drei Basen zu betrachten und zu nennen:

$C^{20}H^9N$ (Naphthalidam) = Monamidnaphthalin $C^{20}H^7(NH_2)$
$C^{20}H^8N^2$ (Naphthihtdin) = Biamidnaphthalin $C^{20}H^6(NH^2)^2$
$C^{20}H^7N^3$ . . . . = Triamidnaphthalin $C^{20}H^5(NH^2)^3$. B.

Behandelt man die gechlorten Naphthalinverbindungen mit Salpetersäure, so entstehen bisweilen neue Substitutionsprodukte, worin Wasserstoff durch die Gruppe NO^4 ersetzt ist, bisweilen bilden sich aber auch Oxydationsprodukte, worin Wasserstoff des Naphthalins durch Sauerstoff ersetzt ist, so entsteht z. B.

Binitrotrichlornaphthalin . . . $C^{20}H^3Cl^3(NO^4)^2$;
ferner die Oxydationsprodukte $C^{20}H_4Cl^2O^2.O_2$,
$C^{20}Cl^6O^2.O^2$,
$C^{20}H^5ClO_2.O_4$,
$C^{20}HCl^5O^2.O^4$.

Die ausgedehnten Untersuchungen über das Naphthalin haben aus ihm eine bestimmte Menge von Substitutionsprodukten geliefert, wie sie kein anderer organischer Körper geliefert hat.

§ 1585. Concentrirte Schwefelsäure wirkt sehr leicht auf Naphthalin ein und bildet damit gepaarte Säuren. Erhitzt man beide Stoffe mit einander auf 90°, so erhält man eine syrupartige Flüssigkeit, die gewöhnlich röthlich gefärbt ist und allmählig krystallinisch erstarrt, wenn man sie an feuchter Luft stehen läßt. Die Masse wird in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Bleioxyd neutralisirt. Nach Abscheidung des schwefelsauren Bleioxydes verdampft man zur Trockne; so erhält man als Rückstand zwei in Alkohol ungleich lösliche Salze. Das leichter lösliche ist das vorwaltende, nämlich naphthalinschwefelsaures Bleioxyd, $PbO.C^{20}H^7S^2O^5$; das schwerlösliche hat man naphthinschwefelsaures Bleioxyd genannt, ohne seine Zusammensetzung bisher mit Sicherheit zu kennen.

Auch Trichlor- und Quadrichlor-Naphthalin geben mit concentrirter Schwefelsäure gepaarte der Naphthalinschwefelsäure analoge Säuren. Die allgemeinen Formeln ihrer getrockneten Salze sind:

$RO.(C^{20}H^4Cl^3.S^2O^5)$
$RO.(C^{20}H^3Cl^4.S^2O^5)$.

Läßt man statt der monohydratischen Schwefelsäure wasserfreie Schwefelsäure auf das Napthalin wirken, so entstehen außer den obigen gepaarten Säuren noch zwei indifferente krystallisirbare Stoffe, das Sulfonaphthalin $C^{20}H^8.SO^2$ und das Sulfonaphthalid, wahrscheinlich entsprechend der Formel $C^{24}H^{10}.SO^2$. Die rothgefärbte Substanz, die sich hiebei gewöhnlich bildet, ist ihrer Zusammensetzung nach noch nicht genau bekannt.

Paraffin.

§ 1586. Dieser Körper tritt in geringer Menge bei der trocknen Destillation zahlreicher organischer Körper, auch der Steinkohlen auf; er findet sich in dem am wenigsten flüchtigen Theile des rohen Destillats. Um hieraus Paraffin zu erhalten, zerstört und verkohlt man durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure die meisten beigemengten Substanzen; läßt man die Masse bei 50—60° einige Zeit stehen, so scheidet sich das Paraffin an der Oberfläche als eine ölige Schicht ab, die beim Erkalten erstarrt. Nach wiederholtem Auspressen zwischen Fließpapier krystallisirt man es durch Auflösen in siedendem Alkohol oder in Aetherweingeist, woraus es sich beim Erkalten in fettglänzenden Nadeln abscheidet.

Man erhält es auch in großer Menge, wenn man Wachs mit Kalk gemengt destillirt; das ölige Destillat erstarrt beim Erkalten; es wird zwischen Fließpapier ausgepreßt und wie oben umkrystallisirt.

Das Paraffin schmilzt bei 47°; es siedet bei 370°, erhitzt man es aber nicht sehr vorsichtig, so zersetzt es sich und giebt verschiedene gasartige Produkte. Es zeichnet sich durch große Beständigkeit aus; daher auch sein Name (von parum affinis, wenig verwandt); concentrirte Schwefelsäure, bei Temperaturen die nicht viel über 100° liegen, gewöhnliche Salpetersäure und Chlor sind ohne Wirkung auf das Paraffin. Es brennt an der Luft mit so leuchtender Flamme, daß man vorzügliche

Kerzen daraus gemacht hat. 100 Th. siedender Alkohol lösen 3,5 Th. Paraffin, was sich aber beim Erkalten fast vollständig wieder absetzt. Seine Formel ist $C^{24}H^{24}$.

Eupion hat man flüchtige Oele genannt, die bei der Bereitung des Paraffins in mehr oder weniger großer Menge erhalten werden; diese bestehen aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen, die denen des Steinöls ähnlich sind.

Phensäure, $C^{12}H^{5}O. HO$.

(Phenol od. Carbolsäure.)

§ 1587. Diese verschiedenen Namen hat ein ölartiger Körper des Steinkohlentheers erhalten, den man aus dem Destillate gewinnt, was bei 150—200° übergeht; dieses Oel wird wiederholt mit concentrirter Kalilauge, der man Kali in Stücken zugesetzt hat, umgeschüttelt; das Gemenge entwickelt dabei einen unangenehmen Geruch und erstarrt endlich krystallinisch. Dann wird Wasser zugesetzt und zum Kochen erhitzt; dabei bilden sich zwei gesonderte Schichten: die obere ölige leichtere Schicht wird abgenommen und die schwere untere mit Chlorwasserstoffsäure versetzt. Dadurch scheidet sich von Neuem ein Oel an der Oberfläche ab, welches über Chlorcalcium entwässert und durch wiederholte Rectification gereinigt wird. Dieses Oel ist die Phensäure, die nun bei niedrigen Temperaturen erstarrt. Auch bei der Destillation der Salicylsäure mit Kalk, so wie bei der der Benzoe erhält man diese Säure.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Phensäure weiß krystallinisch, sie schmilzt bei 35° und siedet bei 188°; ihre Dichtigkeit ist 1,065 bei 18°; sie ist in Wasser wenig löslich; im Alkohol und Aether aber in jedem Verhältniß. Mit Kali giebt sie ein krystallisirtes Salz $KO. C^{12}H^{5}O$ und analoge Verbindungen mit Baryt und Kalk. Die Salze von Silber und Quecksilber werden von ihr reducirt.

Chlor wirkt leicht auf sie ein und giebt damit:

Bichlorophensäure . . $C^{12}H^{3}Cl^{2}O.\ HO$,

und Trichlorophensäure . . $C^{12}H^{2}Cl^{3}O.\ HO$;

ähnliche Produkte liefert das Brom.

Salpetersäure greift die Phensäure ebenfalls an und giebt damit je nach der Dauer der Einwirkung Binitrophensäure $C^{12}H^{3}(NO^{4})^{2}O.HO$ und Trinitrophensäure $C^{12}H^{2}(NO^{4})^{3}O.HO$. Gewöhnlich stellt man diese beiden Produkte auf die Weise dar, daß man Salpetersäure direkt auf das bei 170—190° destillirende Theeröl wirken läßt; es erfolgt eine sehr heftige Zersetzung. Die dabei gebildete braune Masse wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und mit ammoniakalischem Wasser zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich binitrophensaures Ammoniak aus, was durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt wird; durch Zersetzung dieses Salzes mit Chlorwasserstoffsäure erhält man Binitrophensäure. Diese Säure krystallisirt in geraden rectangulären hellgelben Prismen; beim Erhitzen verpufft sie. Siedendes Wasser löst sie nur in geringer Menge, beim Erkalten scheidet sich alles Gelöste wieder ab. Alkohol und Aether lösen sie reichlich auf.

Durch siedende Salpetersäure wird die Binitrophensäure leicht in Trinitrophensäure $C^{12}H^{2}(NO^{4})^{3}O.\ HO$ verwandelt. Diese letztere Säure ist schon lange bekannt unter den Namen: Welter's Bitter, Kohlenstickstoffsäure, Pikrinsäure, ꝛc. Man erhält sie sehr häufig bei der Einwirkung der Salpetersäure auf die verschiedenartigsten organischen Substanzen, vorzüglich aus den stickstoffhaltigen animalischen Stoffen, wie Seide, Fibrin und aus animalischen Geweben. Salicin liefert bei der Behandlung mit Salpetersäure ebenfalls viel Trinitrophensäure; auch Indigo giebt auf diesem Wege dieselbe Säure. Sie krystallisirt in gelben glänzenden Prismen; ist in kaltem Wasser wenig löslich, in merklicher Menge aber in siedendem Wasser. Alkohol und Aether lösen sie reichlich auf. Mit Basen liefert sie gelbe krystallisirbare Salze, die beim Erhitzen verpuffen.

Kreosot, $C^{28}H^{16}O^{4}$.

§ 1588. Das Kreosot wird aus dem Holztheer und aus dem Holzessig durch ein sehr umständliches Verfahren gewonnen. Man destillirt den Holztheer, bis eine pechartige Masse zurückbleibt; die destillirte Flüssigkeit scheidet sich in drei Schichten, von denen die unterste das Kreoset enthält; man sättigt sie mit kohlensaurem Natron und rectificirt das Oel, was sich dabei auf der Oberfläche gesammelt hat. Das zuerst übergehende und auf Wasser schwimmende Oel wird für sich aufgefangen und wiederum rectificirt. Nun wird es wiederholt mit schwacher heißer Phosphorsäure geschüttelt, und mit Wasser ausgewaschen, bis das Wasser nicht mehr sauer davon wird; darauf wird aus dem Oele das Kreosot mit Kalilauge von 1,12 Dichtigkeit ausgezogen und diese alkalische Lösung einige Zeit an die Luft gestellt, wodurch eine fremdartige Beimengung sich oxydirt und die Flüssigkeit stark gefärbt wird. Sie wird mit Phosphorsäure gesättigt und destillirt. Das Kreosot geht mit den Wasserdämpfen über.

Es stellt so eine farblose ölartige Flüssigkeit dar, von durchdringendem unangenehmen Geruche, und scharfem brennenden Geschmacke; es wirkt fast ätzend auf organische Gewebe, coagulirt das Eiweiß und hemmt die Fäulniß von Fleisch. Bei 200° siedet es unzersetzt; in Wasser ist es unlöslich, in Alkohol und Aether aber leicht löslich. Mit Kali und Natron bildet es krystallinische Verbindungen, aus denen das Kreosot durch Säuren unverändert wieder abgeschieden wird. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{28}H^{16}O^{4}$

Naphtha oder Steinöl.

§ 1589. In verschiedenen Gegenden treten Quellen von heißem oder kaltem Wasser, beladen mit stark riechenden Oelen, aus der Erde zu Tage, wobei oft gleichzeitig brennbare Gase hervorbringen; wenn sich dann solches Wasser in natürlichen

oder künstlichen Behältern ansammelt, so bildet sich eine ölige Schicht an der Oberfläche des Wassers. Gewöhnlich nennt man diese Oele Steinöl, obgleich offenbar hierunter sehr verschiedene Stoffe zusammengeworfen werden; denn manches Steinöl läßt sich unzersetzt destilliren, anderes hinterläßt einen beträchtlichen Rückstand von nicht flüchtigem Oel, was sich beim Erhitzen zersetzt. Die reichsten Steinölquellen sind die von Baku am kaspischen Meere, wo gleichzeitig so bedeutende und andauernde Gasströme hervorbrechen, daß die Anwohner sie anzünden und zum Kochen benutzen. Auch im Herzogthum Parma bei Amiano treten Steinölquellen zu Tage. Man reinigt das Steinöl durch Destillation mit Wasser.

Das Steinöl des Handels pflegt eine Dichtigkeit von etwa 0,84 zu haben. Es enthält keinen Sauerstoff und scheint ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe zu sein. Bei der Destillation sieht man, wie der Siedepunkt der Flüssigkeit von 120—140° allmählig immer höher steigt; das Letzte geht erst über 300° über. Durch fractionirte Destillation erhält man ein bei 90° siedendes Oel und eine Reihe von Oelen, deren Siedepunkt allmählig immer höher steigt; bis jetzt hat man aber daraus noch keine Flüssigkeit von constantem Siedepunkte erhalten. Die Zusammensetzung der flüchtigsten Produkte entspricht der Formel CH; sie sind also isomerisch (oder polymerisch) mit dem Elaylgas; die minder flüchtigen Produkte sind ärmer an Wasserstoffgas.

Die flüchtigen Oele, die das Steinöl bilden, zeichnen sich durch ihre Beständigkeit gegen chemische Reagentien aus: concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure äußern darauf kaum einige Wirkung. Man bedient sich des Steinöls in den Laboratorien zur Aufbewahrung des Kaliums (§ 426).

Die Fette.

§ 1590. Man versteht unter Fetten gewöhnlich flüssige oder feste, aber leicht schmelzbare Körper, die auf Papier einen

Fettfleck erregen. In chemischer Beziehung sind die Fette noch durch ein besonderes Verhalten characterisirt und vorzüglich durch ihre Zusammensetzungsweise, wie wir bald sehen werden.

Fette finden sich sowohl im Thierreiche als auch im Pflanzenreiche; mehrere Arten von Fett scheinen in beiden Reichen ganz und gar gleich vorzukommen; durch diese Thatsache sind mehrere Chemiker zu der Ansicht geführt, daß die Thiere in ihren Organismen selbst kein Fett bilden, sondern dasselbe nur aus den Pflanzen aufnehmen, ohne es chemisch zu verändern. Obgleich wir erst am Ende dieses Werkes die hauptsächlichsten Stoffe des Thierkörpers näher betrachten werden, so wollen wir doch die Fette der beiden Reiche nicht trennen.

Die aus dem Pflanzenreich stammenden Fette sind meistens bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, einige erstarren erst bei niedriger Temperatur vollständig. Erst in höherer Temperatur erlangen die Fette einige Dünnflüssigkeit, während sie meistens bei gewöhnlicher Temperatur etwas zähflüssig sind, weßhalb man eine solche Beschaffenheit einer Flüssigkeit als eine ölartige Consistenz bezeichnet. Das Fett der warmblütigen Thiere ist meistens fest, aber seine Festigkeit ist verschieden je nach der Stelle, die das Fett im thierischen Organismus einnimmt; bei den Fischen, sowie im Allgemeinen bei den kaltblütigen Thieren finden wir flüssige Fette.

Bei den Pflanzen finden wir die Fette vorzüglich in den Saamen und den Saamenhüllen abgelagert, wo sie in kleinen Tröpfchen besondere Zellen erfüllen; auf der Oberfläche der Blätter und Rinden finden wir Fett als eine wachsartige Substanz. In den Saamen ist der Gehalt an Fetten oft sehr beträchtlich; so z. B. im Leinsaamen gegen 20%, im Rübsaamen 35—40%, im Ricinussaamen bis zu 60%. Meistens wird das fette Oel durch einfaches Auspressen der Saamen gewonnen; um das Oel dabei dünnflüssiger zu machen, pflegt man die Saamen und die Preßplatten zu erwärmen. Wenn der Gehalt an Fett aber minder beträchtlich ist, so läßt man bisweilen durch Gährung einen Theil der beigemengten anderen organischen Substanzen zerstören, um das Gewebe der ölhaltigen

Früchte aufzulockern. In Laboratorien wendet man zum Ausziehen der Fette häufig Aether an.

Aus den Körpern der Thiere scheidet man das Fett, entweder einfach mechanisch ab, oder wo es dickflüssig oder fest ist, kann es durch Erwärmen und Ausschmelzen erhalten werden. Zur Reindarstellung solcher Fette löst man sie in Aether auf, wobei aber nicht zu vergessen ist, daß Aether auch andere organische Stoffe gleichzeitig auflösen kann. Der Schmelzpunkt der Fette ist sehr verschieden: von -5^0 bis zu $+60^0$; bei Temperaturen über 250^0 entwickeln sie starke sehr reizend scharfe Dämpfe, ohne indessen unzersetzt zu destilliren; man hat sie deßhalb im Gegensatze zu den ätherischen flüchtigen Oelen nicht flüchtige oder auch fixe Oele genannt. Bei noch höheren Temperaturen zersetzen sie sich vollständig, wobei sie Gase liefern, die mit stark leuchtender Flamme brennen.

§ 1591. Die meisten Oele absorbiren an der Luft mit verschieden großer Begierde Sauerstoffgas. Einige Oele nehmen nur wenig auf und ändern ihr Ansehn dabei nicht viel; jedoch wird ihr Geruch dabei unangenehm; man sagt dann, sie werden ranzig; andere Oele absorbiren aber große Mengen von Sauerstoff, wobei sie dicklich werden; an ihrer Oberfläche bildet sich eine harzähnliche Schicht und endlich werden sie völlig fest; die hierher gehörigen Oele werden trocknende Oele genannt; nur solche können in der Malerei und zur Firnißbereitung Anwendung finden. Leinöl, Nußöl, Hanföl, Mohnöl, Ricinusöl gehören zu den trocknenden Oelen; auch gewisse Arten von Fischthran scheinen diese Eigenschaft zu besitzen. Die Fette der warmblütigen Thiere, Mandelöl, Olivenöl, Rüböl u. v. a. trocknen nicht aus.

Bei dem Austrocknen der Oele findet oft nur eine Aufnahme von Sauerstoffgas Statt; dies erfolgt z. B. beim Leinöl, welches große Mengen von Sauerstoffgas absorbirt, ohne daß sich ein Gas entwickelt. Meistens entwickelt sich aber dabei zugleich Kohlensäuregas und bisweilen Wasserstoff. Anfangs erfolgt die Absorption langsam, allmählig aber rascher, vorzüglich wenn das Oel über eine große Fläche ausgebreitet ist,

oder (was im Grunde der Sache dasselbe bedeutet), wenn ein poröser Körper mit dem Oele getränkt ist. Noch rascher trocknen diese Oele, wenn man sie vorher mit Bleiglätte oder Mangansuperoxyd erhitzt hat; sie enthalten dann noch eine kleine Menge von diesen Metalloxyden gelöst. Oele, die für sich allein langsam trocknen, erlangen durch Zusatz einer gewissen Menge eines leicht trocknenden Oeles die Eigenschaft, verhältnißmäßig sehr schnell zu trocknen.

§ 1592. Die meisten thierischen Fette sind Gemenge von mehreren besondern Fetten, die nicht nach bestimmten Aequivalentverhältnissen, sondern in unbestimmten Verhältnissen mit einander verbunden sind. Die drei wichtigsten sind: Stearin, Margarin und Elain. Diese unmittelbaren Körperbestandtheile verhalten sich wie Verbindungen eines allen drei Fetten gemeinschaftlichen Bestandtheiles, des Glycerins, mit besonderen Fettsäuren, die den einzelnen Fetten ihre Eigenthümlichkeit ertheilen. Stearin und Margarin, die dem Hammeltalg und Rindstalg die Härte geben, lassen sich in Glycerin und zwei fette Säuren zersetzen; die Säure des Stearins ist die Stearinsäure, die des Margarins nennt man Margarinsäure. Das flüssige Elain, der Hauptbestandtheil der öligen Thierfette giebt bei der Zersetzung Glycerin und Elainsäure. In einigen Fetten findet man noch geringe Mengen eigenthümlicher Fette, so z. B. in der Butter: das Butyrin, Caprin, Capronin und Capranin; diese lassen sich als Verbindungen von Glycerin mit einer diesen einzelnen Fetten eigenthümlichen fetten flüchtigen Säure, nämlich mit Buttersäure, Caprinsäure, Capronsäure und Capransäure, betrachten. Wie wir oben gesehen haben, entsteht die Buttersäure bei einer eigenthümlichen Gährung des Zuckers, wir werden gleich sehen, daß sie auch bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Stearin, Margarin und Elain entsteht. Der Bockstalg enthält außer den gewöhnlichen unmittelbaren Stoffen noch eine sehr geringe Menge eines besonderen Fettes, nämlich Hircin, welches sich wie eine Verbindung von Glycerin mit einer flüchtigen fetten Säure, der Hircinsäure verhält. In den verschiedenen Arten von

Fischthran ist noch eine andere Art von Fett enthalten, das Phocenin, welches als eine Verbindung von Glycerin mit Phocensäure zu betrachten ist, die indessen identisch mit der Valeriansäure zu sein scheint.

Aus der Schädelhöhle der Potfische (Physeter macrocephalus u. a. A.) und einiger Delphine erhält man ein eigenthümliches Fett, den Wallrath oder Sperma Ceti; dieses Fett unterscheidet sich von allen andern thierischen Fetten nicht nur dadurch, daß es eine besondere fette Säure, die Aethalsäure, enthält, sondern vorzüglich auch darin, daß die fette Säure hier nicht mit Glycerin, sondern mit Aethal verbunden ist.

§ 1593. Die Wachsarten, die nach der obigen Definition der Fette (§ 1590) zu diesen gerechnet werden müssen, unterscheiden sich von diesen wesentlich durch ihre Zusammensetzung, wie wir bald sehen werden.

§ 1594. Den Proceß der Zersetzung natürlicher Fette in deren fette Säuren und in Glycerin bezeichnet man gewöhnlich als die Verseifung der Fette. Diese Zersetzung läßt sich auf verschiedene Art ausführen: entweder durch Alkalien, oder durch starke Säuren oder allein durch Erhitzen.

Werden nämlich die Fette bis auf 300° erhitzt in einem Strome von Wasserdampf unter einem Drucke, der geringer ist als der der Atmosphäre, so wird das Glycerin in verschiedene in Wasser lösliche Stoffe zersetzt, und die frei gewordenen fetten Säuren destilliren unverändert über; hier ist also diese Trennung durch die Hitze allein bewirkt.

Wenn flüssige oder feste Fette mit alkalischen Laugen erhitzt werden, so zersetzen sie sich in Glycerin, was sich in der wässrigen Flüssigkeit auflöst und in fette Säuren, die sich mit dem Alkali zu Salzen verbinden, die man im gewöhnlichen Leben Seifen nennt; diese sind in dem überschüssig angewandten Alkali unlöslich und scheiden sich deßhalb daraus ab, während sie in reinem Wasser vollständig löslich sind. Diese Verseifung durch Basen kann aber nicht bloß durch Kali, Natron oder Ammoniak, sondern auch durch andere stark basische Metalloxyde, wie Baryt, Strontian, Kalk, Bleioxyd und Zinkoxyd

bewirkt werden. Die schwach basischen Metalloxyde sind dagegen nicht im Stande, solche Verseifung von Fetten zu bewirken, d. h. sich unter Abscheidung des Glycerins mit der Säure des Fettes zu verbinden, wenn sie sich auch mit der freien Säure verbinden können. Bei dieser Zersetzung der Fette treten übrigens die Elemente des Wassers in die Zusammensetzung der Zersetzungsprodukte, wenigstens in die des Glycerin's ein; deßhalb ist auch die Gesammtmenge des entstandenen Glycerins und der fetten Säure zusammengenommen, größer als die des angewandten Fettes. Auch kohlensaure Alkalien können Verseifung bewirken, aber in diesem Falle verbindet sich nur die Hälfte des Alkalis mit der fetten Säure, die andere Hälfte des Alkalis verbindet sich mit der sämmtlichen Kohlensäure zu zweifach kohlensaurem Alkali; eine Entwickelung von Kohlensäure findet erst beim Erhitzen Statt; aber auch dann nur deßhalb, weil die zweifach kohlensauren Alkalien beim Kochen ihrer Lösung Kohlensäure verlieren.

Auch die starken Säuren, wie Schwefelsäure, bringen die obige Zersetzung der Fette hervor. Wird die Säure nicht in gar zu großem Ueberschusse angewandt, so werden die fetten Säuren isolirt und das Glycerin verbindet sich mit der Mineralsäure zu einer gepaarten Säure. Beträgt die angewandte Mineralsäure mehr als die Hälfte vom Gewicht des Fettes, so verbindet sich diese Säure oft mit der abgeschiedenen fetten Säure; auf diese Weise bildet sich: Glycerinschwefelsäure, Stearinschwefelsäure, Margarinschwefelsäure und Elainschwefelsäure. Bisweilen werden aber geringe Mengen von Schwefelsäure doch zur Reinigung von Brennölen angewandt; die Säure wirkt aber in diesem Falle vorzugsweise auf beigemengte fremdartige Stoffe in den Oelen und die Zersetzung der eigentlichen Fette ist dann sehr unbedeutend.

§ 1595. Wasser löst kein einziges Fett in wesentlicher Menge auf; es benetzt sie nicht einmal; absoluter Weingeist und Holzgeist lösen aber merkliche Mengen davon auf; Aether und ätherische Oele lösen sie noch viel reichlicher. Die besten Lösungsmittel für die festen Fette sind aber die flüssigen Fette.

Wie wir gesehen haben, sind die natürlichen Fette fast immer Gemenge verschiedener einfacher Fette, ohne daß wir bis jetzt eine Verbindung dieser einzelnen Fette nach festen bestimmten Verhältnissen zu erkennen vermöchten; diese Gemenge lassen sich nur mit großer Schwierigkeit trennen. Wenn man ein festes Fett geschmolzen hat, so bemerkt man bei langsamem Erkalten, daß sich feste Körner abscheiden, die, für sich untersucht, sich verschieden von dem noch flüssig gebliebenen Theile zeigen. Andererseits sieht man bei manchen flüssigen Fetten, z. B. beim Olivenöl, daß sich bei langsamer Abkühlung ein festes Fett abscheidet, was von dem noch flüssig gebliebenen Theile verschieden ist. Scheidet man dieses erstarrte Fett von dem noch flüssigen Theile ab und trennt man das anhängende Oel davon durch Pressen zwischen Fließpapier, so erhält man ein Gemenge von Stearin und Margarin, dem nur noch etwas Elain anhängt. Das Verhältniß von Stearin und Margarin in der ausgepreßten Masse ist je nach dem angewandten Oele verschieden. Das feste Fett aus Hammeltalg und Rindstalg, sowie aus Schweineschmalz besteht hauptsächlich aus Stearin; dasjenige aus Olivenöl, wie das aus Menschenfett ist meistens Margarin. Durch zweckmäßige Anwendung von Lösungsmitteln scheidet man jene einzelnen Fette aber noch vollständiger von einander.

Das flüssige Fett der Thierfette, das E l a i n, ist noch schwieriger als die obigen Fette rein abzuscheiden; das Elain, was man durch Auspressen jener theilweise erstarrten Gemenge erhält, ist stets eine bei der gerade Statt findenden Temperatur gesättigte Lösung von Stearin und Margarin in Elain. Durch stärkere Erkältung des noch flüssigen Theiles kann man noch viel festes Fett abscheiden. Alkohol löst zwar das Elain viel reichlicher auf, als Stearin und Margarin; aber eine genaue Scheidung ist auf diese Weise nicht möglich. Obgleich es bisher nicht nachgewiesen ist, so ist es doch sehr wahrscheinlich, daß Stearin, Margarin und Elain in den meisten Fetten nicht bloß gemengt, sondern in unbestimmter Verbindung enthalten sind.

Das flüssige Fett der t r o c k n e n d e n Oele zeigt ein mehrfach verschiedenes Verhalten von dem flüssigen Fette der nicht

trocknenden Oele. Man hat es deßhalb zum Unterschiede von dem Letzteren Olin (bisweilen auch Olein) genannt. Schüttelt man ein nicht trocknendes Oel, z. B. Olivenöl mit etwas Untersalpetersäure oder mit einer kalt bereiteten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, die noch Untersalpetersäure enthält, so erstarrt das Oel nach einiger Zeit und verwandelt sich in einen krystallinischen Stoff, Elaidin. Die trocknenden Saamenöle bieten durchaus nichts Aehnliches dar. Man bedient sich praktisch dieses Verhaltens zur Prüfung der Reinheit des Olivenöls, welches häufig mit andern Oelen, vorzüglich mit Mohnsaamenöl, verfälscht wird.

Die fetten Säuren, welche krystallisirbar sind, lassen sich rein darstellen; da sie außerdem mit den Basen zahlreiche bestimmte Verbindungen eingehen, so läßt sich sowohl ihr Charakter, als ihre Zusammensetzung sicherer feststellen, als dies bei den Fetten, woraus sie stammen, möglich ist. Da sie aber zum Theil sehr hohe Aequivalentgewichte besitzen, so ist die genaue Feststellung ihrer Formeln noch sehr schwierig; denn in jenen Fällen brauchen nur sehr geringe Fehler bei der Analyse Statt zu finden, um in der danach berechneten Formel die Anzahl der Aequivalente von den Elementen um ein oder auch mehrere größer oder kleiner zu ergeben.

Wir wollen hier von den zahlreichen fetten Substanzen nur die wichtigsten und häufigsten hervorheben und zuerst das Glycerin näher betrachten, weil es in den meisten Fetten als ein wesentlicher Bestandtheil auftritt.

Glycerin, $C^6H^7O^5.HO$.

§ 1596. Am einfachsten bereitet man das Glycerin durch Erhitzen von Fett (Margarin, Stearin oder Elain) mit Bleioxyd und etwas Wasser. Die Verseifung erfolgt rasch, es bildet sich eine unlösliche Bleiseife und das abgeschiedene Glycerin löst sich im Wasser auf. Die wässrige Lösung wird mit Schwefelwasserstoff behandelt, um etwas aufgelöstes Bleioxyd als Schwe-

felblei abzuscheiden; die filtrirte Flüssigkeit wird bei gelinder Wärme, zuletzt unter der Luftpumpe concentrirt.

Das bei 100° unter der Luftpumpe getrocknete Glycerin ist eine syrupdicke farblose und geruchlose Flüssigkeit von zuckersüßem Geschmack, woher es seinen Namen (von γλυκύς süß) erhalten hat. Es ist in Wasser und Alkohol in jedem Verhältnisse löslich, in Aether aber unlöslich. In der Hitze zersetzt es sich und giebt dabei sehr complicirte Zersetzungsprodukte, unter denen das Acrolein $C^6H^4O^2$ zu bemerken ist; dieses ist im reinen Zustande eine ölartige, farblose Flüssigkeit, von sehr unangenehmem, heftig reizendem Geruche. Bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure, oder von einer Mischung von Schwefelsäure und Mangansuperoxyd, liefert das Glycerin Oxalsäure, Ameisensäure und Kohlensäure. mit Chlor und Brom erhält man Substitutionsprodukte des Glycerins, deren Formel in ganzen Aequivalenten nur dann analog dem Glycerin ausgedrückt werden kann, wenn man die obige Formel des Glycerins verdoppelt, also $C^{12}H^{14}O^{10}.2HO$; dann ist das

Glycerin	$C^{12}H^{14}O^{10}.2HO$,
Trichlorglycerin . . .	$C^{12}H^{11}Cl^3O^{10}$,
Tribromglycerin . .	$C^{12}H^{11}Br^3O^{10}$;

da diese beiden letzten Verbindungen aber nicht krystallisiren, so ist es schwer zu entscheiden, ob dieselben rein waren.

2 Th. concentrirte Schwefelsäure und 1 Th. Glycerin vereinigen sich mit einander unter Erhitzung. Man läßt das Gemenge unter häufigem Umrühren einige Zeit stehen und auf einander wirken; es bildet sich dabei Glycerinschwefelsäure, die mit Kalk und Bleioxyd lösliche Salze giebt. Das Kalksalz löst sich in seinem halben Gewichte Wasser, aber gar nicht in Alkohol und Aether; bei 120° unter der Luftpumpe getrocknet ist es $CaO: (C^6H^7O^5.2SO^3)$.

Auch mit Phosphorsäure, sowohl mit hydratischer als auch mit wasserfreier, erhitzt sich das Glycerin und bildet sich Glycerinphosphorsäure; man sättigt die verdünnte Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt und zuletzt mit Aetzbaryt. Die unver-

ändert gebliebene Phosphorsäure fällt als phosphorsaurer Baryt nieder; die Lösung von glycerinphosphorsaurem Baryt wird verdunstet. Bei 140° getrocknet hat dies Salz die Formel $2BaO.(C^6H^7O^5.PO^5)$.

Die Glycerinphosphorsäure ist dadurch von besonderem Interesse, daß sie im Eigelb natürlich vorkommt.

Glycerinschwefelsäure und Glycerinphosphorsäure liefern beim Erhitzen so viel Acrolein, daß man sich dieser Verbindungen am besten zu dessen Darstellung bedient.

Stearin und Stearinsäure.

§ 1597. Um reines Stearin darzustellen, erhitzt man Talg mit Terpenthinöl zum Schmelzen; aus der klaren Lösung scheidet sich Stearin ab, was in einer Presse zwischen Fließpapier ausgepreßt wird. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens wird es in heißem Aether gelöst, worauf es beim Erkalten rein auskrystallisirt. Die chemische Analyse in Verbindung mit den Untersuchungen der Verseifungsprodukte hat für das Stearin zur Formel $C^{142}H^{140}O^{16}$ geführt, die man gewöhnlich $(C^6H^7O^5+HO).2C^{68}H^{66}O^5$ schreibt.

In diesem Falle betrachtet man das Stearin wie eine gepaarte Säure analog der Aetherschwefelsäure $(C^4H^5O+HO).2SO^3$, und bestehend aus 2 Aeq. Stearinsäure $C^{68}H^{66}O^5$ mit 1 Aeq. Glycerin und 1 Aeq. Wasser.

Das aus Aether krystallisirte Stearin bildet kleine weiße perlmutterglänzende Blättchen; es schmilzt bei 60—62° und erstarrt beim Erkalten zu einer weiß undurchsichtigen Masse, die gar kein Zeichen von Krystallisation an sich trägt. Es ist in Wasser völlig unlöslich, von siedendem Alkohol fordert es 8 Theile; beim Erkalten scheidet es sich aber fast vollständig wieder aus; in siedendem Aether ist es reichlich löslich; nach dem Erkalten hält der Aether aber nur noch etwa $\frac{1}{200}$ gelöst.

§ 1598. Die **Stearinsäure** kommt jetzt sehr viel in den Handel, indem man daraus die bekannten Stearinlichter fabricirt. Um sie darzustellen, wird Rindertalg oder Hammeltalg mit

Kalk verseift; man bringt nämlich in einen hölzernen Bottich von 2000 Liter Inhalt, der mit Blei ausgelegt ist, 500 Kil. Talg und 800 Liter Wasser; aus einem kreisrunden fein durchlöcherten Rohre läßt man nun Wasserdampf in die Flüssigkeit strömen. Wenn aller Talg geschmolzen ist, so setzt man in kleinen Portionen 600 Liter Kalkmilch zu, worin 60 Kil. frisch gebrannter Kalk enthalten sind, wobei das Gemenge aber beständig umgerührt wird. Nach 6—7 Stunden ist die Verseifung vollständig, die Kalkseife wird als eine ziemlich consistente Masse abgeschieden, die nach dem Erkalten sehr hart wird. Diese feingepulverte Seife wird mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wozu man sich ganz ähnlicher Bottiche bedient, die vorher mit Dampf erhitzt werden. Die frei gewordenen fetten Säuren sammeln sich als eine ölige Schicht auf der sauren Flüssigkeit.

Man nimmt die geklärte noch flüssige Fettschicht ab, wäscht sie anfangs mehrmals heiß mit Wasser aus, was etwas Schwefelsäure enthält, darauf mit reinem Wasser und läßt die geklärte Masse endlich in Formen von Weißblech ab, wo sie zu Broden von 3—4 Kilogr. erstarrt. Dies Gemenge von Stearinsäure und Margarinsäure mit Elainsäure wird zuerst in der Kälte stark ausgepreßt, wodurch viel Elainsäure abgeschieden wird; durch eine zweite Pressung bei 30—40° wird der Rest ausgepreßt. Die so erhaltene Elainsäure ist stark braun gefärbt, enthält fast alle Margarinsäure und etwas Stearinsäure. Die Preßkuchen werden geschmolzen und von Neuem mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, um die letzten Reste von Kalk auszuziehen. Durch Waschen mit warmem Wasser wird die anhängende Säure entfernt, worauf die Stearinsäure in Formen gegossen wird. Diese raffinirte Stearinsäure dient zur Fabrikation der Stearinlichter.

§ 1599. Man stellt jetzt die fetten Säuren in großen Mengen für die Stearinkerzenfabriken durch ein sehr sinnreiches Verfahren dar, indem man die Verseifung durch Schwefelsäure mit der Destillation der fetten Säuren in stark erhitztem Wasserdampf unter schwachem Drucke verbindet; auf diesem Wege

kann man auch aus dem schlechtesten Fette noch ein gutes Produkt erhalten.

Zuerst wird das Fett in Kesseln, die mit Dampf erhitzt werden, mit concentrirter Schwefelsäure — (je nach der Beschaffenheit des Fettes 6—15 % Schwefelsäure)— unter beständigem Umrühren 15—20 Stunden erhitzt. Die fetten Säuren werden frei, das Glycerin wird fast vollständig in Glycerinschwefelsäure verwandelt; die Unreinigkeiten werden größtentheils zerstört durch die Schwefelsäure und als kohlige oder in Wasser lösliche Massen abgeschieden. Die fetten Säuren werden mit Wasser gewaschen und in einen Destillationsapparat gebracht, durch den man Wasserdampf von 300—400° unter schwächerem Drucke als dem der Atmosphäre strömen läßt. Die fetten Säuren destilliren mit dem Wasser über; sie brauchen nur noch gepreßt zu werden, um gleich raffinirte Stearinsäure für die Kerzenfabrikation zu liefern.

§ 1600. Zu wissenschaftlichen Zwecken erhält man die Stearinsäure sehr rein, wenn man die Stearinsäure des Handels mehrmals aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Bei langsamem Erkalten erhält man die Säure in schönen perlmutterglänzenden Krystallen; sie schmilzt bei 70°; bei 300° entwickelt sie reichliche Dämpfe; jedoch wird sie dabei zersetzt; im luftleeren Raume destillirt sie aber unverändert. In Wasser ist sie unlöslich, aber leicht löslich in siedendem Alkohol und in Aether. Die krystallisirte Stearinsäure hat die Formel $C^{68}H^{66}O^5 . 2HO$; die 2 Aeq. Wasser können darin durch 2 Aeq. Basis vertreten werden; sie ist also eine zweibasische Säure.

Diese Säure bildet mit Kali zwei Salze: das eine gewöhnlich **neutrales stearinsaures Kali** genannt, ist $2KO . C^{68}H^{66}O^5$; das zweite, gewöhnlich als **saures stearinsaures Kali** bezeichnet, ist $(KO + HO) . C^{68}H^{66}O^5$. Das erste Salz erhält man, wenn Stearinsäure mit ihrem gleichen Gewichte Kalihydrat, in 20 Th. Wasser gelöst, behandelt wird. Die abgeschiedene körnige Masse wird zwischen Fließpapier ausgepreßt und in 12—20 Th. siedendem Alkohol gelöst; beim Erkalten scheidet sich das Salz in weißen Krystallblättern ab. In kaltem

Wasser quillt es nur schleimig auf, in 10 Th. kochendem Wasser löst es sich unzersetzt; gießt man diese wässrige Lösung in eine größere Menge von reinem Wasser, so erhält man eine trübe opalisirende Flüssigkeit, worin eine Menge kleiner äußerst zarter Krystallflitter schwimmen, die sich endlich zu Boden setzen. Diese kleinen Krystalle sind saures stearinsaures Kali ($KO + HO$). $C^{68}H^{66}O^{5}$. In alkoholischer Lösung erleidet das neutrale Salz beim Verdünnen diese Zersetzung nicht.

Mit Natron giebt die Stearinsäure zwei Salze, die den obigen Kalisalzen ganz analog erhalten werden und zusammengesetzt sind. Um stearinsauren Baryt, Strontian oder Kalk darzustellen, zersetzt man das neutrale stearinsaure Kali mit einem geeigneten löslichen Salze jener Basen; ihre allgemeine Formel ist $2RO. C^{68}H^{66}O^{5}$: sie sind in Wasser ganz unlöslich. Auf dieselbe Weise läßt sich auch das stearinsaure Bleioxyd darstellen; in der Pharmacie ist dies Salz dadurch von Wichtigkeit, daß es in vielen Pflastern einen Hauptbestandtheil ausmacht; zu diesen Zwecken bereitet man dasselbe in unreinem Zustande durch direkte Verseifung der Fette mit Bleiglätte bei Gegenwart von Wasser. Das meiste Quellwasser eignet sich nicht zur Auflösung der Seifen, weil es fast immer Kalksalze in Auflösung enthält, die sich mit den aufgelösten stearinsauren Alkalien zersetzen und eine Abscheidung von unlöslichem stearinsauren Kalk bewirken. Man sagt deßhalb von solchem Wasser, es nimmt die Seife nicht an. Wenn man solches Wasser vorher mit ein wenig Soda versetzt und hiedurch den Kalk als kohlensauren Kalk abscheidet, so läßt sich nachher das Wasser sehr gut gebrauchen.

Stearinsaures Aethyloxyd ($C^{4}H^{5}O + HO.C^{68}H^{66}O^{5}$ erhält man durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von Stearinsäure mit Chlorwasserstoffgas. Bei Zusatz von Wasser scheidet sich der Aether ab; er wird dann noch aus Alkohol krystallisirt und bildet dann freie glänzende Nadeln, die bei 30° schmelzen.

Ganz ähnlich ist die Darstellung, Beschaffenheit und Zusammensetzung des stearinsauren Methyloxydes.

Margarinsäure, $C^{68}H^{66}O^{6}.2HO$.

§ 1601. Wenn man das menschliche Fett mit Alkalien verseift, und die erhaltene Seife mit Säuren zersetzt, so erhält man ein Gemenge von Margarinsäure und Elainsäure, welches bei 57° schmilzt. Man nimmt dabei an, daß die Margarinsäure aus einem einfachen Fette, nämlich Margarin entstanden sei; wahrscheinlich befand sich aber das Margarin vorher in chemischer Verbindung mit dem Elain. Die Margarinsäure bildet sich auch bei der einfachen Destillation der Stearinsäure und der meisten anderen Fette; ferner tritt sie unter den Oxydationsprodukten der Fette auf. Einige Chemiker nehmen die obige Formel, $C^{68}H^{66}O^{6}.2HO$, für die Margarinsäure nicht an, sondern behaupten, daß sie dieselbe Zusammensetzung wie die Stearinsäure habe.

Um sie darzustellen verseift man am besten menschliches Fett oder Olivenöl mit einem Alkali und zersetzt die Auflösung der erhaltenen Seife mit essigsaurem Bleioxyd; dadurch entsteht ein Niederschlag von margarinsaurem und elainsaurem Bleioxyd; das letztere wird durch wiederholtes Ausziehen mit Aether entfernt; das zurückbleibende margarinsaure Bleioxyd zersetzt man mit verdünnter Salpetersäure und krystallisirt endlich die abgeschiedene Margarinsäure mehrmals aus Alkohol um. Die Margarinsäure ist in ihren äußeren Eigenschaften der Stearinsäure höchst ähnlich, sie schmilzt aber schon bei 60°.

Mit Kali bildet sie ganz analog und unter ganz ähnlichen Verhältnissen neutrales margarinsaures Kali $2KO.C^{68}H^{66}O^{6}$ und saures margarinsaures Kali $(KO+HO)C^{68}H^{66}O^{6}$, die den entsprechenden stearinsauren Salzen sehr ähnlich sind.

Elainsäure, $C^{36}H^{33}O^{3}.HO$.

(Oelsäure, Oleinsäure.)

§ 1602. Um diese Säure abzuscheiden verseift man ein sehr elainreiches Oel, wie z. B. Mandelöl, oder den in der Kälte

flüssig gebliebenen Theil des Olivenöls mit Kali und zersetzt die Seife durch Weinsäure. Die abgeschiedene ölige Säure wird im Wasserbade mit ihrem halben Gewichte von feingeschlämmtem Bleioxyde erhitzt, wodurch ein Gemenge von margarinsaurem und elainsaurem Bleioxyd gebildet wird; man läßt dieses 24 Stunden mit seinem doppelten Volum Aether stehen, wovon das elainsaure Bleioxyd aufgelöst wird. Man verdampft die ätherische Lösung und zersetzt das elainsaure Bleioxyd mit Chlorwasserstoffsäure. Die abgeschiedene Elainsäure wird zur Reinigung wieder in Ammoniak gelöst und durch Chlorbaryum gefällt; der niedergefallene elainsaure Baryt wird dann durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt und endlich mit Weinsäure in einem ganz angefüllten Fläschchen zersetzt, wobei der Luftzutritt vollständig vermieden wird.

Die Elainsäure ist eine farblose Flüssigkeit, die bei —4° erstarrt; läßt man aber ihre gesättigte alkoholische Lösung bei 0° krystallisiren, so scheidet sie sich in prismatischen Krystallen aus, die erst bei 14° schmelzen. Sie ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen. So lange sie nicht durch Oxydation an der Luft verändert ist, röthet sie Lakmus nicht, auch nicht in alkoholischer Lösung. An der Luft absorbirt sie aber rasch Sauerstoffgas. Gewöhnlich giebt man ihr die Formel $C^{36}H^{33}O^{3}.HO$; vielleicht muß dies aber verdoppelt werden zu $C^{72}H^{66}O^{6}.2HO$; im letzteren Falle betrachtet man sie, wie eine zweibasische Säure. Die Oelsäure zersetzt sich beim Erhitzen; nur im luftleeren Raume läßt sie sich unzersetzt destilliren. Ihre Zersetzungsprodukte sind sehr mannichfaltig; besonders charakteristisch ist unter diesen letzteren eine neue fette Säure, die Pyrelainsäure (§ 1609). Durch Untersalpetersäure wird die Elainsäure sehr rasch in Elaidinsäure verwandelt, die dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie die Elainsäure; jene Elaidinsäure erstarrt sehr bald und ihre Lösung reagirt stark sauer. Sie löst sich in siedendem Alkohol und krystallisirt daraus beim Erkalten in breiten Krystallblättern, die erst bei 44° schmelzen. Schon $\frac{1}{200}$ salpetrige Säure genügt, um diese Verwandlung der Elainsäure in Elaidinsäure zu be-

wirken; viel rascher erfolgt dies aber, wenn größere Mengen von salpetriger Säure zugegen sind. Bei Zutritt von Luft oxydirt sich die Elaidinsäure sehr rasch, vorzüglich wenn man sie auf 60—70° erwärmt.

Die elainsauren Alkalien erhält man sehr leicht direkt durch Auflösen der Elainsäure in ätzenden Alkalien, oder indem man kohlensaure Alkalien mit einer alkoholischen Lösung von Elainsäure versetzt; die übrigen elainsauren Metallsalze erhält man durch doppelte Zersetzung. Der elainsaure Baryt hat die Formel $BaO. C^{36}H^{33}O^{3}$. Wenn eine concentrirte wässrige Lösung eines neutralen elainsauren Alkali mit viel Wasser verdünnt wird, so erfolgt auch eine Zersetzung und es scheidet sich ein an Elainsäure reicheres Salz ab; jedoch ist diese Zersetzung nicht so vollständig, wie bei den entsprechenden Salzen der Stearinsäure und Margarinsäure mit den Alkalien.

Wirkung der Schwefelsäure auf die natürlichen Fette.

§ 1603. Wenn Stearin mit Schwefelsäure behandelt wird, so zersetzt sich dies ganz wie bei der eigentlichen Verseifung durch Alkalien in Stearinsäure und Glycerin. Hier wird nur die Stearinsäure, in Verbindung mit basischem Wasser frei abgeschieden und das Glycerin verbindet sich mit der Schwefelsäure zu Glycerinschwefelsäure. Die Wirkung der Schwefelsäure auf reines Margarin und reines Elain ist bisher nicht näher studirt; nur die natürlich vorkommenden Gemenge dieser beiden letzten Substanzen, insbesondere das Olivenöl, sind in dieser Beziehung untersucht.

Wenn man Olivenöl mit einer Kältemischung umgiebt, und ohne daß es sich erhitzt mit der Hälfte seines Gewichtes concentrirter Schwefelsäure versetzt, so erhält man ein gleichförmiges zähes Gemisch von Glycerinschwefelsäure mit zwei andern gepaarten Säuren: Margarinschwefelsäure und Elainschwefelsäure. Setzt man überschüssige kalte concentrirte Schwefelsäure zu, so scheiden sich diese beiden Säuren als eine öl[illegible]chicht an der Oberfläche ab, während die Glycerin=

schwefelsäure gelöst bleibt. Die abgenommenen Säuren werden durch Waschen mit wenig Wasser von der Schwefelsäure befreit. Diese Säuren lösen sich leicht in Wasser und in Alkohol und geben bestimmte Salze. Ihre wässrige Lösung zersetzt sich aber schon in der Kälte allmählig, rascher beim Kochen, und zwar in Schwefelsäure und in fette Säure, die sich nun von der Margarinsäure und von der Elainsäure, woraus sie entstanden sind, nur durch 1 oder mehrere Aequivalente Wasser, die sie jetzt mehr als sonst enthalten, zu unterscheiden scheinen. Aus der Margarinsäure entstehen hierbei drei Säuren: Metamargarinsäure, Hydromargarinsäure und Hydromargaritinsäure; von denen die erste bei 50°, die zweite bei 60° und die dritte bei 68° schmilzt; die Elainsäure liefert hierbei Metelainsäure und Hydroelainsäure, die beide ölartig flüssig sind. Alle diese fetten Säuren sind unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether.

Wenn Metelainsäure oder Hydroelainsäure in einer Retorte vorsichtig erhitzt werden, so zersetzen sie sich unter Entwickelung von reiner Kohlensäure und das Destillat enthält außer etwas empyreumatischer Substanz zwei ölartige Kohlenwasserstoffe, die sich durch fractionirte Destillation trennen lassen. Der erste, das Oleën, siedet bei 55°; es hat einen unangenehmen durchdringenden Geruch und eine Dampfdichte von 2,87; wenn sein Aequivalent 4 Vol. Dampf entspricht, so ist seine Formel $C^{12}H^{12}$. Der Zweite, das Elaen, siedet bei 110° und seine Formel scheint $C^{18}H^{18}$ zu sein.

Wirkung der Salpetersäure auf die Stearinsäure, Margarinsäure und Elainsäure.

§ 1604. Die Salpetersäure wirkt sehr heftig auf die fetten Säuren ein; unter sehr zahlreichen Zersetzungsprodukten, die hierbei entstehen, sind mehrere neue Säuren besonders interessant. Die Stearinsäure wird von Salpetersäure zuerst in Margarinsäure verwandelt; die weitern Zersetzungsprodukte der Stearin-

säure fallen also mit denen der Margarinsäure zusammen. Die Produkte der Margarinsäure und der Elainsäure zerfallen in 2 Hauptklassen: in die flüchtigen Säuren, die sich in der Vorlage verdichten und in die sehr wenig oder gar nicht flüchtigen Säuren, die in der Retorte zurückbleiben. Wir wollen hier die Reihe der hiebei entstehenden Säuren mit ihren Formeln zusammenstellen, damit man leicht die merkwürdigen Beziehungen übersehen kann, die in Betreff der Zusammensetzung zwischen diesen Säuren Statt finden:

Flüchtige Säuren.				Kohlenwasserstoffe, als deren Substitutionsprodukte man sie betrachten kann:
Ameisensäure . . .	$C^2H^2O^4$	oder	$C^2HO^3.HO$	C^2H^4
Essigsäure	$C^4H^4O^4$		$C^4H^3O^3.HO$	C^4H^6
Metacetonsäure . .	$C^6H^6O_4$		$C^6H^5O^3.HO$	C^6H^8
Buttersäure	$C^8H^8O^4$		$C^8H^7O^3.HO$	C^8H^{10}
Valeriansäure . .	$C^{10}H^{10}O^4$		$C^{10}H^9O^3.HO$	$C^{10}H^{12}$
Capronsäure . . .	$C^{12}H^{12}O_4$		$C^{12}H^{11}O^3.HO$	$C^{12}H^{14}$
Oenanthylsäure .	$C^{14}H^{14}O^4$		$C^{14}H^{13}O^3.HO$	$C^{14}H^{16}$
Capransäure . . .	$C^{16}H^{16}O_4$		$C^{16}H^{15}O^3.HO$	$C^{16}H^{18}$
Pelargonsäure . .	$C^{18}H^{18}O_4$		$C^{18}H^{17}O^3.HO$	$C^{18}H^{20}$
Caprinsäure . . .	$C^{20}H^{20}O^4$		$C^{20}H^{19}O^3.HO$	$C^{20}H^{22}$.

Es zeigt sich hier, wenn man in den Formeln der Säuren das Aequivalent von basischem Wasser nicht abtrennt, so lassen sie sich alle betrachten als Verbindungen von 4 Aequivalenten Sauerstoff mit einem Kohlenwasserstoffe, welcher polymerisch mit dem Elaylgas C^4H^4 ist. Faßt man aber nur die hypothetisch wasserfreien Säuren ohne das basische Wasser ins Auge, so kann man diese ansehen, als Substitutionsprodukte von Kohlenwasserstoffen, deren allgemeine Formel $C^{2n}H^{2n+2}$ ist, (worin n eine ganze Zahl bedeutet;) in diesen Kohlenwasserstoffen wären dann zur Bildung der wasserfreien Säure stets 3 Aeq. Wasserstoff durch 3 Aeq. Sauerstoff ersetzt. Indessen ist von diesen Kohlenwasserstoffen in der letzten Columne nur ein einziger C^2H^4 das Sumpfgas mit Sicherheit bekannt.

Die in der Retorte zurückbleibenden weniger flüchtigen Säuren sind folgende:

Bernsteinsäure . . .	$C^8H^6O^8$	oder	$C^8H^4O^6 . 2HO$
Adipinsäure	$C^{12}H^{10}O^8$		$C^{12}H^8O^6 . 2HO$
Pimelinsäure . . .	$C^{14}H^{12}O^8$		$C^{14}H^{10}O^6 . 2HO$
Korksäure	$C^{16}H^{14}O^8$		$C^{16}H^{12}O^6 . 2HO$
Pyrelainsäure . . .	$C^{20}H^{18}O^8$		$C^{20}H^{16}O^6 . 2HO$.

Betrachtet man diese Formeln, das basische Wasser mit eingeschlossen, so stellen sich diese Säuren als Verbindungen von 8 Aeq. Sauerstoff mit Kohlenwasserstoffen nach der allgemeinen Formel $C^{2n}H^{2(n-1)}$ dar.

§ 1605. Um alle diese verschiedenen Produkte zu erhalten, muß man eine etwas beträchtliche Menge von Elainsäure in Arbeit nehmen. Man erhitzt die Salpetersäure in einer tubulirten Retorte auf 50 — 60° und läßt die Elainsäure in kleinen Portionen zufließen. Bei jedem Zusatz erfolgt eine stürmische Einwirkung; ist endlich alle Elainsäure zugesetzt, so erhitzt man weiter bis keine Zersetzung mehr wahrnehmbar ist. Die in der Vorlage verdichtete Flüssigkeit enthält eine wässrige Lösung der flüchtigen und leicht löslichsten Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, Metacetonsäure und Buttersäure; darüber schwimmt eine ölige Schicht, welche die Valeriansäure und die folgenden Säuren enthält. Diese Oelschicht wird abgenommen und mit Barytwasser gesättigt; die so gebildeten Barytsalze werden durch allmählige Krystallisation geschieden. Zuerst krystallisirt der capronsaure Baryt, darauf der oenanthylsaure, der capransaure, der pelargonsaure, der caprinsaure und endlich der valeriansaure Baryt.

Die im Wasser gelösten flüchtigsten Säuren werden mit kohlensaurem Natron gesättigt und verdunstet; zuerst krystallisirt nach dem Erkalten das essigsaure Natron aus; wird dann die concentrirte Mutterlauge mit Schwefelsäure versetzt, so scheiden sich Metacetonsäure und Buttersäure an der Oberfläche ölig ab.

Will man vorzugsweise die weniger flüchtigen Säuren erhalten, die in der Retorte zurückbleiben, so darf man die Ein=

wirkung der Salpetersäure nicht zu lange unterhalten, weil sonst ein Theil derselben zerstört werden würde. Man erhitzt die Elainsäure in diesem Falle mit ihrem doppelten Gewichte von Salpetersäure bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln; es ist dann ein Theil der Elainsäure zersetzt, und die gebildeten Säuren befinden sich in der unteren wässrigen Lösung, die noch von unzersetzter Elainsäure bedeckt ist; diese letztere wird abgenommen, auf's Neue mit Salpersäure behandelt und so fortgefahren, bis sie ganz zersetzt ist. Die weniger flüchtigen Säuren finden sich dann in den in der Retorte gebliebenen sauren Flüssigkeiten. Wir wollen die wichtigsten unter ihnen nun etwas näher beschreiben, da sie meistens auch auf anderem Wege als dem eben bezeichneten erhalten werden können.

Bernsteinsäure, $C^8H^4O^6.2HO$.

§ 1606. Die Bernsteinsäure entsteht nicht nur bei der Einwirkung der Salpetersäure auf die fetten Säuren, sondern auch auf mannichfache andere Weise. Gewöhnlich bereitet man sie durch Sublimation des Bernsteins, eines fossilen Harzes, was vorzüglich an der Ostseeküste gefunden wird. Bei der trocknen Destillation des Bernsteins erhält man ein saures Wasser und empyreumatische Oele; die saure Flüssigkeit wird durch Filtration von den Oelen geschieden, darauf mit Chlorgas gesättigt, um einige fremdartige Stoffe abzuscheiden und zur Krystallisation verdampft.

Läßt man Asparagin, was noch nicht völlig gereinigt ist, in Wasser gelöst lange an der Luft stehen, so wird es durch eine Art Gährung in bernsteinsaures Ammonik verwandelt. Ferner bildet sich Bernsteinsäure, wenn man rohen neutralen äpfelsauren Kalk, so wie man ihn direkt aus dem Safte der Vogelbeeren erhält, unter einer dünnen Schicht Wasser leicht zugedeckt mehrere Monate lang an der Luft stehen läßt; die Flüssigkeit bedeckt sich mit Schimmel, an den Wänden scheidet sich kohlensaurer Kalk krystallinisch aus und man sieht über dem abgesetzten äpfelsauren Kalk nadelförmige Krystalle von Bernstein-

säure. Man sieht hieraus, daß diese Säure unter sehr mannichfachen Verhältnissen entstehen kann.

Die Bernsteinsäure schmilzt bei 185° und siedet bei 245° ohne sich zu zersetzen; aber schon bei niedrigeren Temperaturen läßt sie sich unzersetzt sublimiren. Sie erfordert zur Lösung 5 Th. kaltes und 2 Th. siedendes Wasser; auch in Alkohol ist sie beträchtlich löslich, aber sehr wenig in Aether. Die aus Wasser krystallisirte Bernsteinsäure hat die Formel $C^8H^6O^8$ oder $C^8H^4O^6.2HO$, indem 2 Aeq. Wasser durch andere Basen ersetzt werden können. Bei 140° entweicht 1 Aeq. Wasser, und nach mehrmaliger Destillation ist sie ganz wasserfrei und entspricht dann der Formel $C^8H^4O^6$.

Salpetersäure und Chlor äußern keine merkliche Wirkung auf die Bernsteinsäure. Wasserfreie Schwefelsäure giebt mit ihr Bernsteinschwefelsäure.

Adipinsäure, $C^{12}H^8O^6.2HO$.

§ 1607. Diese Säure scheidet sich nach der Behandlung der Elainsäure mit Salpetersäure in Krystallen aus, und zwar später als Korksäure und Pimelinsäure, wenn man die in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit abdampft. Am besten läßt man Talg mit der käuflichen Salpetersäure in einer geräumigen Retorte mit Vorlage wiederholt sieden, bis das Fett verschwunden ist. Man setzt dann das Kochen fort ohne aber neue Säure zuzusetzen, und schüttet die abdestillirte Säure wieder in die Retorte zurück, bis sich beim Abkühlen in der Retorte Krystalle ausscheiden. Dann wird die Flüssigkeit im Wasserbade so weit verdampft, daß sie beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Die Masse wird zuerst mit concentrirter Salpetersäure, dann mit verdünnter Salpetersäure und zuletzt mit reinem Wasser abgespült; sie wird dann in heißem Wasser gelöst, worauf sich beim Erkalten Adipinsäure in sehr reinen Krystallen abscheidet.

Diese Säure schmilzt bei 130° und kann unverändert destillirt werden; sie giebt sehr wohl charakterisirte Salze, deren

allgemeine Formel $2RO. C^{12}H^{8}O^{6}$ ist. Sättigt man eine alkoholische Auflösung von Adipinsäure mit Chlorwasserstoffgas, so scheidet sich adipinsaures Aethyloxyd, $2C^{4}H^{5}O. C^{12}H^{8}O^{6}$, als eine ölartige Flüssigkeit von Reinetten-Geruch ab.

Korksäure, $C^{16}H^{12}O^{6}. 2HO$.

§ 1608. Bei der Oxydation der Fette durch Salpetersäure scheidet sich die Korksäure zuerst im festen Zustande ab. Das bequemste Verfahren zu ihrer Darstellung ist aber, daß man Salpetersäure mit Korkfeile sieden läßt. Die durch Abdestillation concentrirte Flüssigkeit setzt beim Erkalten die feste Korksäure ab; sie wird dann noch einmal aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

So erhalten bildet sie kleine körnige ziemlich harte Krystalle; während sie 2 Th. kochendes Wasser zur Lösung fordert, bedarf sie 100 Th. kaltes Wasser. In Alkohol und Aether, vorzüglich in siedendem, ist sie sehr leicht löslich. Ihre Salze mit den Alkalien sind in Wasser löslich, sie geben mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag von korksaurem Silberoxyd $2AgO. C^{16}H^{12}O^{6}$.

Wird eine Auflösung von Korksäure in Alkohol mit Chlorwasserstoffgas gesättigt, so entsteht korksaures Aethyloxyd $2C^{4}H^{5}O. C^{16}H^{12}O^{6}$, eine farblose ölartige Flüssigkeit, die bei 260° siedet.

Pyrelainsäure, $C^{20}H^{16}O^{6}. 2HO$.

§ 1609. Schon oben (§ 1602) wurde erwähnt, daß sich die Pyrelainsäure stets bildet, wenn Substanzen, die Elain oder Elainsäure enthalten, der trocknen Destillation unterworfen werden, so daß man die Bildung dieser Säure als einen Beweis für die Anwesenheit von Elain oder Elainsäure in der destillirten Substanz ansieht. Um sie aus den Destillationsprodukten abzuscheiden, werden diese mehrmals mit heißem Wasser ausgezogen; die filtrirte wässrige Lösung wird mit

essigsaurem Bleioxyd gefällt und das gefällte Bleioxydsalz mit Schwefelsäure zersetzt. Die Pyrelainsäure scheidet sich aus der Lösung in siedendem Wasser in perlmutterglänzenden Krystallblättern ab. Diese Säure schmilzt bei 127° und destillirt endlich unverändert. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, viel leichter in kochendem Wasser. Alkohol und Aether lösen sie leicht auf. Mit den Alkalien giebt sie krystallisirbare Salze; die allgemeine Formel ihrer Salze ist $2RO. C^{20}H^{16}O^{6}$. Das pyrelainsaure Aethyloxyd $2C^{4}H^{5}O. C^{20}H^{16}O^{6}$ wird auf ganz analoge Weise erhalten, wie die entsprechenden Verbindungen der vorigen Säuren.

Ueber einige flüchtige Säuren aus den natürlichen Fetten.

Hircinsäure.

§ 1610. Wird Bocktalg mit Aetzlauge verseift und die Seife mit Weinsäure zerlegt, so scheidet sich eine Fettschicht ab, die von der wässrigen Flüssigkeit abgenommen und destillirt wird. Das Destillat wird mit kohlensaurem Baryt gesättigt und verdunstet. Der erhaltene hircinsaure Baryt wird durch Destillation mit Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Gewichte an Wasser verdünnt ist, zersetzt. Die Hircinsäure scheidet sich als eine Oelschicht auf dem überdestillirten Wasser ab. Diese Säure besitzt einen sehr starken Bocksgeruch; sie löst sich sehr wenig in Wasser, aber leicht in Aether und Alkohol. Ihre Zusammensetzung ist noch nicht bekannt.

Phocensäure.

§ 1611. Das fette Oel der Potfische und der Delphine liefert bei der Verseifung außer den gewöhnlichen fetten Säuren eine fette flüchtige Säure, die man Phocensäure genannt hat. Sie scheint aber ganz identisch mit der Valeriansäure zu sein.

Capronsäure, Caprinsäure und Capransäure.

§ 1612. Diese drei Säuren finden sich unter den Oxydationsprodukten der Elainsäure durch Salpetersäure; aber auch durch Verseifung der Butter und Zersetzung der gebildeten Seife mittelst einer Säure erhält man sie gemengt mit Buttersäure. Man nimmt an, daß diese vier genannten Säuren in der Butter mit Glycerin verbunden enthalten sind und darin besondere Fette: das Butyrin, Capronin, Caprin, Capranin, bilden. Um diese Substanzen zu erhalten, erwärmt man Butter eine Zeit lang bis fast zum Schmelzen; dabei scheidet sich ein flüssiges Fett aus, welches sehr reich an jenen obigen Fetten ist. Man schüttelt dies Oel mit seinem gleichen Gewichte von wasserfreiem Alkohol fleißig um. Die alkoholische Lösung hinterläßt beim Verdunsten ein Oel, welches aus Butyrin, Caprin, Capronin und Capranin besteht.

Will man aber die Säuren dieser Fette, Buttersäure, Capronsäure, Caprinsäure, Capransäure abscheiden, so verseift man die Butter mit einem ätzenden Alkali und zersetzt die Seife mit Weinsäure. Die Säuren bleiben in der wässrigen Flüssigkeit; diese wird deshalb abgeschieden und für sich destillirt. Die destillirten flüchtigen Säuren werden mit Aetzbaryt gesättigt, die Lösung verdunstet und die vier gemengten Barytsalze durch nach einander folgende Krystallisation getrennt; zuerst krystallisirt der caprinsaure, dann der capransaure, darauf der capronsaure und zuletzt der buttersaure Baryt. Aus den getrennten Salzen läßt sich leicht durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure, die in geringem Ueberschusse angewandt wird, die betreffende Säure abscheiden; sie bildet auf dem überdestillirten Wasser eine ölige Schicht.

Die Caprinsäure ist über 17° flüssig; bei niedrigeren Temperaturen erstarrt sie zu krystallinischen Nadeln. In Wasser ist sie wenig, in Alkohol aber leicht löslich. Die Formel der freien Säure ist $C^{20}H^{19}O^{3}.HO$, die der caprinsauren Salze $RO.C^{20}H^{19}O^{3}$.

Die Capransäure ist unter 14° fest; sie siedet bei 240°. Wasser löst sie selbst beim Sieden nur in geringer Menge, Alkohol und Aether aber sehr reichlich. Die capransauren Salze haben die Formel $RO. C^{16}H^{15}O^{3}$.

Die Capronsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ölartig, selbst bei —10° noch nicht fest. Sie siedet bei 216° und löst sich in 75 Th. Wasser; in Alkohol aber in jedem Verhältnisse. Die allgemeine Formel ihrer Salze ist $RO. C^{12}H^{11}O^{3}$.

Diese verschiedenen Säuren liefern Aethyloxyd-Verbindungen, wenn ihre Lösung in Alkohol mit Chlorwasserstoff gesättigt wird.

Palmbutter.

§ 1613. Seit einigen Jahren kommt aus verschiedenen Tropenländern, vorzüglich aus Guyana das butterartige Oel einer Palme, Elais guyanensis, in großer Menge in den Handel. Es ist meistens röthlichgelb gefärbt und schmilzt bei einer Temperatur zwischen 27—30°. Es wird als ein Gemenge von Elain, Margarin und einem besonderen Fette, dem Palmitin, betrachtet. Um letzteres abzuscheiden, preßt man das flüssige Fett ab und wäscht den ausgepreßten Rückstand mehrmals mit Alkohol; das zurückgebliebene Palmitin wird durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. So erhält man es in krystallinischen Nadeln, die bei 48° schmelzen; bei hoher Temperatur zersetzt es sich. In Alkohol ist es fast unlöslich, selbst beim Sieden; aber in Aether löst es sich reichlich auf. Beim Verseifen mit Alkali wird es in Glycerin und Palmitinsäure zersetzt. Die Formel des Palmitins ist $C^{70}H^{66}O^{8}$ oder rationeller geschrieben: $C^{6}H^{4}O^{2}. C^{64}H^{62}O^{6}$; die Formel der freien Palmitinsäure ist $C^{64}H^{62}O^{6}. 2HO$.

Ricinusöl.

§ 1614. Das farblose oder schwachgelbliche dickflüssige Oel der Saamen von Ricinus communis zerfällt beim Verseifen mit Alkalien in Glycerin und drei eigenthümliche fette Säuren:

Stearoricinsäure (die auch Margaritinsäure genannt ist), Ricinsäure und Oleoricinsäure, (die man auch Elaiodinsäure genannt hat). Durch Zersetzung der Ricinusölseife mit einer Säure scheidet sich ein bei gewöhnlicher Temperatur theilweise erstarrtes Oel aus. Man preßt den festen Theil zwischen Löschpapier aus und löst denselben in siedendem Alkohol; beim Erkalten krystallisirt die Stearoricinsäure in perlmutterglänzenden Krystallblättern. Diese Säure schmilzt erst bei 130°. Wird das von der Stearoricinsäure ausgepreßte Oel auf —2° abgekühlt, so erstarrt das meiste; durch Auspressen zwischen Fließpapier erhält man als festen Rückstand die Ricinsäure; sie schmilzt bei 22° und läßt sich unzersetzt destilliren. Die bei —2° nicht erstarrende ölartige Säure hat den Namen Oleoricinsäure erhalten.

Wallrath oder Cetin.

§ 1615. Aus der Schädelhöhle der Wallfische erhält man ein eigenthümliches fettes Oel, aus dem sich, wenn es einige Tage an der Luft gestanden hat, ein weißes krystallinisches Fett, der Wallrath oder das Sperma ceti absetzt. Durch Auspressen scheidet man das noch flüssige Fett ab und digerirt den festen Rückstand mit warmer Kalilauge; das geschmolzene Fett wird dann wiederholt mit siedendem Wasser ausgewaschen, worauf man es in Formen gießt, in denen es krystallinisch erstarrt. Um es ganz rein zu erhalten, muß es noch mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt werden. Man nennt die so gereinigte Substanz Cetin.

Das Cetin ist weiß, von krystallinischer Textur, fast geruchlos; es schmilzt bei 49°; bei langsamer Abkühlung krystallisirt es in breiten Krystallblättern. Es ist in Wasser unlöslich; 100 Th. siedender Alkohol lösen 16 Theile, wovon nach dem Erkalten nur 3 Th. gelöst bleiben; in Aether und ätherischen Oelen wird es sehr reichlich aufgelöst. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{32}H^{32}O^{2}$. Der Wallrath oder das Cetin läßt sich mit Kali verseifen; aber es unterscheidet sich von

allen bisher betrachteten Fetten dadurch, daß sich dabei kein Glycerin abscheidet, sondern ein anderer sehr merkwürdiger neutraler Stoff; das Aethal. Mit dem Alkali verbindet sich dabei die Aethalsäure, auch Cetinsäure genannt. Die Verseifung des Wallraths erfolgt schwieriger als die aller anderen Fette; erst nach mehrtägigem Kochen mit concentrirter Kalilauge ist diese etwas beträchtlich. Am besten führt man dies deshalb folgendermaßen aus: Man trägt in 2 Th. geschmolzenes Cetin 1 Th. Aetzkali in Stückchen ein und rührt dabei das Ganze beständig um. Nach einiger Zeit ist die ganze Masse erstarrt; man behandelt sie mit siedendem Wasser und setzt darauf Chlorwasserstoffsäure zu. Aethal und Aethalsäure scheiden sich nun in einer ölartigen Schicht auf der Flüssigkeit ab. Man hebt dies Oel ab, behandelt es noch einmal mit Kali und nachher mit Chlorwasserstoffsäure; das erhaltene Oel wird mit Kalihydrat erhitzt; die Aethalsäure verbindet sich mit dem Kalk, das Aethal bleibt zurück. Man nimmt es in siedendem Alkohol auf, destillirt den letzteren wieder ab und krystallisirt das Aethal endlich aus Aether um.

Das Aethal schmilzt bei 48° und krystallisirt beim Erkalten leicht in glänzenden Blättern. Es ist unlöslich in Wasser; in Alkohol und Aether ist es aber in allen Verhältnissen löslich. Es läßt sich unverändert destilliren; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{32}H^{34}O^{2}$; in seinem Verhalten bietet es einige Analogie mit den Alkoholen (Weingeist, Holzgeist, Amylgeist) dar; man hat das Aethal deshalb Aethalalkohol oder auch Ketyloxydhydrat genannt.

§ 1616. Wird das Aethal mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt und fleißig umgeschüttelt, so erhält man ein saures Gemisch von freier Schwefelsäure mit Aethalschwefelsäure $(C^{32}H^{33}O+HO)2SO^{3}$, die sich also zum Aethal $C^{32}H^{34}O^{2}$ verhält, wie die Aetherschwefelsäure $(C^{4}H^{5}O+HO).2SO$ zum Alkohol $C^{4}H^{6}O^{2}$. Man löst die saure Masse in Alkohol und sättigt mit Kali; das schwefelsaure Kali wird ungelöst abgeschieden und das äthalschwefelsaure Kali bleibt aufgelöst. Beim Verdunsten krystallisirt dies letztere Salz $C^{32}H^{33}O+KO).2SO^{3}$.

Durch Destillation des Aethals (auch Ketyloxydhydrat genannt, analog dem Aethyloxydhydrat oder Alkohol) mit Phosphorchlorid erhält man neben Chlorwasserstoffsäure anfangs Phosphorchlorür, dann Phosphorchlorid und endlich ein ölartiges Produkt von der Zusammensetzung $C^{32}H^{33}Cl$. Diese Substanz ist als eine dem Aethylchlorür analoge Verbindung, also als Ketylchlorür zu betrachten. Zur Reinigung wird dies Oel noch einmal mit Phosphorchlorid destillirt, mit Wasser gewaschen und über etwas Aetzkalk destillirt.

Wird das Aethal mit seinem 5—6fachen Gewichte Kali-Kalk auf 210—220° erhitzt, so entwickelt sich Wasserstoffgas und Aethalsäure oder Cetinsäure, verbindet sich mit dem Alkali. Die Cetinsäure $C^{32}H^{31}O^{3}.HO$, verhält sich zum Aethal oder Ketyloxydhydrat $C^{32}H^{34}O^{2}$, wie die Essigsäure $C^{4}H^{3}O^{3}.HO$ zum Alkohol oder Aethyloxydhydrat $C^{4}H^{6}O^{2}$. Um diese Säure abzuscheiden verdünnt man die alkalische Masse mit Wasser, sättigt mit Chlorwasserstoffsäure, worauf sich die Cetinsäure in Flocken abscheidet, aber stets gemengt mit noch unzersetztem Aethal. Zur Reinigung erhitzt man sie mit kaustischem Baryt, der sich mit der Säure verbindet. Man verdampft das Ganze zur Trockne und zieht dann das Aethal mit Aether aus. Aus dem rückständigen cetinsauren Baryt wird durch Chlorwasserstoffsäure die Cetinsäure abgeschieden und diese noch einmal aus Aether umkrystallisirt.

§ 1617. Wie wir oben (§ 1615) gesehen haben, wird das Cetin durch Verseifung in Aethal und Cetinsäure zerlegt; die letztere läßt sich also durch Zerlegung der Cetinseifen mittelst Säuren in Menge erhalten.

Die Cetinsäure schmilzt bei 60°; beim Erkalten krystallisirt sie in glänzenden Nadeln; sie ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Die allgemeine Formel ihrer Salze ist $RO.C^{32}H^{31}O^{3}$.

Die Cetinsäure ist auch in der Palmbutter enthalten, entweder im freien Zustande oder verbunden mit Glycerin; man hat sie auch Palmitinsäure genannt, (wenigstens sind nach
1613 Palmitinsäure $C^{64}H^{62}O^{6}.2HO$ und Cetinsäure $C^{32}H^{31}O^{3}$.

HO, wenn auch nicht als isomerische, doch als polymerische Säuren merkwürdig. B.)

Durch wiederholte Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure erhält nan aus dem Aethal das Ceten $C^{32}H^{32}$, welches dem Elayl C^4H^4 in der Alkoholreihe entspricht. Es ist eine farblose, bei 275° unzersetzt siedende Flüssigkeit. Seine Formel entspricht 4 Vol. Dampf.

Die Wachsarten.

§ 1618. Man bezeichnet mit dem Namen Wachs mehrere Substanzen sehr verschiedener Abstammung. Diese Gruppe ist sehr unbestimmt charakterisirt, indem man fast alle diejenigen fettähnlichen vegetabilischen und animalischen Substanzen hieher zählt, die zwar im geschmolzenen Zustande auch auf Papier einen Fettfleck hervorbringen, aber bei gewöhnlicher Temperatur nicht schmierig fettig anzufühlen sind, wie etwa Talg und selbst Wallrath, und sich zwischen den Fingern kneten nnd formen lassen. Den Typus dieser Substanzen bildet das Bienenwachs, welches bisher allein genügend untersucht ist, so daß wir auch nur dieses näher betrachten werden.

Das Wachs bildet die Wände der Honigzellen; nach dem Auspressen des Honigs schmilzt man das Wachs mit warmem Wasser und wäscht es damit wiederholt aus. So bleibt eine gelbe Substanz von Honiggeruch zurück. Wenn man dies Wachs in dünnen Scheiben der Wirkung von feuchter Luft und zugleich des Sonnenlichtes aussetzt, so werden die färbenden und riechenden Stoffe zerstört und man erhält weißes Wachs. Rascher erfolgt dies Bleichen durch Wirkung des Chlors und der unterchlorigsauren Alkalien, so wie überhaupt durch Wirkung von Oxydationsmitteln. Das gebleichte Wachs enthält weniger Kohlenstoff als das gelbe Wachs.

Das gebleichte Wachs ist in dünnen Blättchen durchsichtig; seine Dichtigkeit schwankt zwischen 0,960 und 0,966; es ist bei

0° hart und brüchig; bei 30° ist es sehr geschmeidig und bei 65° schmilzt es. Wird das Wachs mit siedendem Alkohol ausgekocht, so bleibt das Myricin fast ganz unlöslich zurück; beim Erkalten scheidet sich aus der Lösung Cerotinsäure (Cerin) in kleinen Krystallnadeln ab; nach dem Erkalten bleibt im Alkohol noch aufgelöst das Cerolein. Das Verhältniß, worin diese drei Substanzen anwesend sind, ist bei verschiedenen Arten von Wachs wechselnd.

Bei der trocknen Destillation giebt das Wachs saures Wasser (Essigsäure und Metacetonsäure), brennbare Gase, flüssige Oele, die mit dem Elaylgas isomerisch sind und eine feste Masse, worin Margarinsäure (Palmitinsäure), und Paraffin in wesentlicher Menge enthalten sind. Bei der Destillation mit Kalk liefert es Paraffin in großer Menge nebst gelben Oelen.

Cerotinsäure $C^{54}H^{53}O^{3}$ HO. (Cerin).

§ 1619. Läßt man Bienenwachs mit Alkohol sieden, so scheidet sich beim Erkalten Cerotinsäure, gemengt mit etwas Myricin, aus. Das Ausgeschiedene wird wiederholt aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, bis es etwa bei 70° schmilzt. Zur völligen Reinigung löst man noch einmal in siedendem Alkohol und fällt die Lösung mit essigsaurem Bleioxyd. Das gefällte cerotinsaure Bleioxyd wird mit siedendem Alkohol und mit siedendem Aether ausgewaschen und darauf durch Essigsäure zersetzt. Die so rein abgeschiedene Cerotinsäure wird dann aus siedendem Alkohol krystallisirt. Sie schmilzt bei 78° und ist in Wasser ganz unlöslich. Das cerotinsaure Silberoxyd entspricht der Formel AgO. $C^{54}H^{53}O^{3}$.

Myricin.

§ 1620. Das Myricin fordert 200 Th. siedenden Alkohol zur Lösung; beim Erkalten scheidet es sich in weißen Flocken ab; von kaltem Aether bedarf es gegen 100 Th. zur Lösung. Nachdem es noch durch Umkrystallisiren aus Steinöl gereinigt

ist, bildet es büschelförmig vereinigte Krystalle, die bei 87,5 schmelzen. Seine empirische Formel ist $C^{92}H^{92}O^{4}$. Wird es aber länger mit starker Kalilauge oder besser mit alkoholischer Kalilösung gekocht oder endlich mit Kalihydrat vorsichtig geschmolzen, so wird es verseift und in eine neutrale Substanz, das Melissin $C^{60}H^{62}O^{2}$ und in Palmitinsäure $C^{32}H^{31}O^{3}$. HO zerlegt. Die verseifte Masse wird in vielem kochendem Wasser zertheilt; mit Salzsäure zersetzt und die abgeschiedene Masse mit kochendem Alkohol gelöst. Das Melissin scheidet sich als das schwerlöslichste aus, während die Säure gelöst bleibt. Das Melissin wird endlich noch aus Steinöl umkrystallisirt. Es schmilzt dann bei 85°. Wird es mit Kali-Kalk erhitzt, so wird es wie die alkoholartigen Körper unter Entwickelung von Wasserstoffgas in eine Säure, Melissinsäure $C^{60}H^{59}O^{3}$. HO verwandelt. Das Melissin wird deshalb, analog wie der Alkohol als Aethyloxydhydrat, als Melissyloxydhydrat $C^{60}H^{61}O$. HO angesehen, und dann stellt sich das reine Myricin als palmitinsaures Melissyloxyd $C^{60}H^{61}O$. $C^{32}H^{31}O^{3}$ dar. (B.)

Cerolein.

§ 1621. Das Cerolein bleibt nach dem Auskochen des Wachses mit Alkohol auch nach dem Erkalten gelöst; nach dem Verdunsten des Alkohols bleibt es als eine weiche, bei 29° schmelzbare, in Alkohol und kaltem Aether leicht lösliche und Lakmus röthende Substanz zurück. Es enthält mehr Sauerstoff als Cerotinsäure und Myricin.

Während in englischem Wachs an 22% Cerotinsäure gefunden sind, hat man im Bienenwachs von Ceylon gar keine freie Cerotinsäure gefunden. Ein chinesisches Wachs, welches im Ansehn dem Wallrath ähnlich ist, aber auch wahrscheinlich von einem Insekt abgeschieden wird, läßt sich durch Umkrystallisiren aus Steinöl und Auskochen mit Alkohol, Aether und Wasser von geringen Mengen beigemengter Substanzen reinigen. Es schmilzt dann bei 82° und seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{108}H^{108}O^{4}$ oder $C^{54}H^{55}O$. $C^{54}H^{53}O^{3}$. Wird

dies Wachs nämlich durch Schmelzen mit Kalihydrat verseift, diese Masse mit Wasser zur milchigen Flüssigkeit aufgerührt und nun mit Chlorbaryum gefällt, so entzieht Alkohol dem getrockneten Niederschlage das Cerotin, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether bei 79° schmilzt und die Formel $C^{54}H^{56}O^{2}$ besitzt. Durch Erhitzen mit Kali-Kalk wird das Cerotin unter Entwickelung von Wasserstoffgas in Cerotinsäure verwandelt. Die Cerotinsäure ist aber auch beim Verseifen des chinesischen Wachses neben dem Cerotin gebildet und der bei obiger Fällung mit Chlorbaryum entstandene Niederschlag ist nach dem Ausziehen des Cerotins cerotinsaurer Baryt. Man betrachtet nun das Cerotin als einen alkoholartigen Körper, als das Hydrat des Cerotyloxydes, und das chinesische Wachs besteht demnach hauptsächlich aus cerotinsaurem Cerotyloxyd $C^{54}H^{55}O.C^{54}H^{53}O^{3}$. (B.)

Organische Farbstoffe.

§ 1622. In vegetabilischen und animalischen Organismen finden sich sehr verschiedene färbende Substanzen ungleich in verschiedenen Organen verbreitet. Manche Stoffe, die, so lange sie einer lebenden Pflanze angehören, wenig oder gar nicht gefärbt erscheinen, nehmen nicht selten in Berührung mit dem atmosphärischen Sauerstoff oder andern chemischen Agentien sehr lebhafte Farben an.

Fast alle organischen Farbstoffe erleiden an der Luft, vorzüglich im Sonnenlichte merkliche Veränderungen; sie werden dabei theilweise verbrannt und dann zum Theil entfärbt. Da diese Entfärbung (oder das sogenannte Verschießen) aber bei verschiedenen Farben in sehr ungleichem Grade Statt findet, so bezeichnet man die am längsten widerstehenden als ächte Farben, und die leicht und rasch veränderlichen als unächte

Farben. Chemische Agentien verändern häufig die Farbe solcher organischen Stoffe, indem sie sich entweder direkt miteinander verbinden oder indem sie neue gefärbte Stoffe aus den anfänglichen bilden. Von diesen Umständen macht die Färberei häufige Anwendung. Die Metalloxyde verbinden sich vorzugsweise mit denjenigen Farbstoffen, die sich mehr oder weniger deutlich wie Säuren verhalten; die hier angewandten Oxyde wie Eisenoxyd, Thonerde, die Zinnoxyde u. a. liefern viele derartige oft sehr schön gefärbte Verbindungen, die unter dem allgemeinen Namen Lack in der Oelmalerei, wie in der Aquarellmalerei angewandt werden.

Sehr poröse Kohle, vorzüglich Knochenkohle, absorbirt die meisten organischen Farbstoffe aus ihrer Lösung in Wasser, ohne dieselben zu verändern; bringt man dann die farbstoffhaltige Kohle in reines Wasser, dem etwas Alkali zugesetzt ist, so giebt die Kohle den Farbstoff wieder ab an das Wasser. Die vegetabilische, wie die animalische Faser besitzen dieselbe Eigenschaft. Feuchtes Chlorgas zerstört alle organischen Farbstoffe, indem es vermöge der Wasserzersetzung energisch oxydirend auf dieselben wirkt. Schweflige Säure zerstört sie gleichfalls, indem sie ihnen entweder Sauerstoff entzieht, oder sich damit zu farblosen Verbindungen vereinigt.

Sehr viele Reductionsmittel, wie Wasserstoff im Moment seiner Abscheidung, Schwefelwasserstoffgas, alkalische Sulfurete, Eisenoxydulhydrat, Manganoxydulhydrat, u. a. bewirken bei vielen Farbstoffen dadurch Entfärbung, daß sie dem letzteren Sauerstoff entziehen.

Von den sehr zahlreichen organischen Farbstoffen werden wir uns hier nur mit den technisch benutzten beschäftigen.

Farbstoffe des Krapps.

§ 1623. Die Wurzel der Färberröthe (**Rubia tinctorum**) liefert ein für die Färberei höchst wichtiges Material, nämlich den Krapp (**garance**, frz., **ali-zari**, türk.). Die Pflanze wird für diesen Bedarf in der Levante, in Ostindien, aber auch in

Frankreich, vorzüglich im Elsaß und bei Avignon, in Menge gebaut. Der Krapp enthält verschiedene Farbstoffe, die meistens noch nicht genügend untersucht sind. Die vegetirende Pflanze enthält nur einen gelben Saft ohne allen rothen Farbstoff; dasselbe zeigt dann auch die Wurzel. Wenn diese aber von der Pflanze getrennt an der Luft getrocknet wird, so entwickelt sich darin eine rothe Substanz, die alle holzigen Theile roth färbt.

In der Färberei wird die Wurzel entweder ohne weitere Vorbereitung direkt verwendet, oder man unterwirft sie einigen vorbereitenden Behandlungen, wodurch entweder das Rohmaterial auf ein kleines Volum reducirt wird, oder einige Farbstoffe, die durch ihre Anwesenheit der Nuance der rothen Farbstoffe schaden, zerstört werden.

Wenn man gemahlenen Krapp mit kaltem Wasser erschöpft, so entzieht man ihm einen gelben in Wasser leicht löslichen Farbstoff, das Xanthin. Wird der Rückstand mit der Hälfte seines Gewichtes an concentrirter Schwefelsäure auf 100° erwärmt, so wird eine große Menge Holzsubstanz zerstört und in Wasser löslich gemacht. Nach mehrmaligem Auswaschen bleibt dann eine braune leicht zerreibliche Masse zurück, die sogenannte Garancine des Handels. Diese enthält nun einen schön rothen Farbstoff, das Alizarin, nebst einigen anderen gefärbten Substanzen. Der alkoholische Auszug der Garancine setzt nach dem Verdunsten eine braunrothe Masse, das sogenannte Colorin, ab, die hauptsächlich aus Alizarin, Fett und einigen gefärbten Stoffen besteht. Wenn dies Gemenge vorsichtig erhitzt wird, so entwickeln sich gelbe Dämpfe, die sich zu hochrothen Nadeln verdichten; dieses ist das Alizarin; um es von einer geringen Verunreinigung mit empyreumatischen Stoffen zu befreien, wird es noch einmal aus schwachem Alkohol umkrystallisirt. (Vergl. d. Zusatz am Ende dieses Abschnittes.)

Nach der bisherigen Analyse hat das Alizarin die Formel $C^{30}H^{8}O^{4}$. Es bildet orangegelbe Nadeln, ist in kochendem Wasser wenig löslich, in kaltem fast unlöslich; aber sehr leicht löslich in Alkohol. Mit Kali, Natron und Ammoniak giebt es violette Lösungen, die mit Baryt-, Strontian- und Kalkwasser

bläuliche Niederschläge bilden. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine braune Lösung, aus der es beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder gefällt wird.

§ 1624. Nach verschiedenen Methoden hat man aus dem Krapp sehr verschiedene gefärbte Substanzen dargestellt, denen aber die Charaktere bestimmter einfacher Pflanzenstoffe mehr oder weniger fehlen. Läßt man Krapp, der mit kaltem Wasser ausgewaschen ist, mit einer Alaunlösung kochen, so setzt die rothe Lösung beim Erkalten eine braunrothe Substanz ab; die filtrirte Flüssigkeit ist jetzt rein roth; man versetzt sie mit Schwefelsäure und läßt sie dann 24 Stunden ruhig stehen. Der Niederschlag wird mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure ausgekocht, mit Wasser ausgewaschen und in Alkohol gelöst. Nach dem Verdampfen des Alkohols zieht man aus dem Rückstande durch Aether einen Farbstoff aus, der nach dem Verdunsten des Aethers als ein hochrothes Pulver zurückbleibt und den Namen Purpurin oder Krapppurpur erhalten hat. Dieses ist leicht löslich in Alkohol, Aether und in kochendem Wasser, aber unlöslich in kaltem Wasser. Die Analyse desselben hat zur Formel $C^{28}H^{10}O^{15}$ geleitet, wobei aber zu beachten ist, daß es nicht krystallinisch ist, und daß man auch keine Sicherheit hat, daß es eine einfache organische Substanz ist.

Krapproth ist ein Farbstoff genannt, der sich in dem braunen Absatze aus einer heißen Abkochung von Krapp findet; beim vorsichtigem Erhitzen auf 225° sublimirt es in rothgelben Nadeln von der Formel $C^{20}H^{10}O^{15}$.

Wenn man die Farbstoffe des Krapps in Alaunlösung auflöst, und kohlensaures Natron zusetzt, so bilden sich sehr schön gefärbte und sehr beständige Niederschläge, Verbindungen der Thonerde mit den Farbstoffen; man nennt dieselben Krapplacke; sie werden vielfach zum Malen benutzt. *)

*) Nachdem im Obigen Regnault's Worte über die Krappfarbenstoffe ungeändert wiedergegeben sind, können hier doch die merkwürdigen Ergebnisse der neuesten Untersuchungen über diesen Gegenstand nicht mit Stillschweigen übergangen werden. Das Alizarin wurde folgender

Die Farbstoffe des Blauholzes.

§ 1625. Das Hämatin, den Farbstoff des sogenannten Blauholzes oder Campechenholzes (von Haematoxylon campechianum), erhält man leicht durch Ausziehen eines mit

---

Maßen rein dargestellt: Krapp wurde mit kochendem Wasser erschöpft und die Lösung mit Schwefelsäure gefällt. Der Niederschlag wird noch feucht mit einer concentrirten Lösung von Thonerdehydrat in Salzsäure gekocht, und die Lösung mit Salzsäure gefällt. Der Niederschlag wird in Alkohol oder in verdünntem Ammoniak gelöst und mit frisch gefälltem Thonerdehydrat zusammengebracht. Die erhaltenen Verbindungen der Thonerde mit Alizarin und Purpurin werden durch Kochen mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron geschieden. Purpurin-Thonerde löst sich darin mit tief rother Farbe. Die ungelöste 3—4 mal ausgekochte Alizarin-Thonerde wird durch wiederholtes Auswaschen mit Aether von etwas Harz befreit und durch heiße Salzsäure von der Thonerde. Nach dem Auswaschen und Trocknen wird es endlich aus Alkohol krystallisirt. So gereinigt krystallisirt es entweder wasserfrei $C^{20}H^6O^6$ in gelblichrothen Nadeln, oder wasserhaltig $C^{20}H^6O^6 + 4HO$ in Musivgold-ähnlichen Schüppchen; es sublimirt in orangefarbenen Nadeln. In alkalischen Flüssigkeiten löst es sich mit purpurrother Farbe. Die ammoniakalische Lösung des Alizarins wird von Chlorbaryum blau, von essigsaurem Bleioxyd purpurroth gefällt. Es ist unlöslich in kalter Alaunlösung. Die bisherigen alten und neuen Analysen des gereinigten Alizarins und seiner Verbindungen stimmen mit der neuen Formel sehr gut überein. Mit der Annahme dieser Formel $C^{20}H^6O^6$ für das getrocknete oder sublimirte Alizarin erklärt sich sehr einfach der merkwürdige Umstand, daß das Alizarin bei der Oxydation mit Salpetersäure dieselbe Säure, nämlich Phthalsäure $C^{16}H^6O^8$ nebst Oxalsäure liefert, die auch durch Behandlung der Chlornaphthalinsäure $C^{20}H^5ClO^6$ mit Salpetersäure entsteht.

$$\underbrace{C^{20}H^6O^6}_{\text{Alizarin.}} + 2HO + O^8 = \underbrace{C^{16}H^6O^8}_{\text{Phthalsäure.}} + \underbrace{C^4H^2O^8}_{\text{Oxalsäure.}}$$

$$\underbrace{C^{20}H^5ClO^6}_{\text{Chlornaphthalinsäure.}} + 4HO + O^6 = \underbrace{C^{16}H^6O^8}_{\text{Phthalsäure.}} + \underbrace{C^4H^2O^8}_{\text{Oxalsäure.}} + HCl.$$

Diese Uebereinstimmung der Zersetzungsprodukte leitet aber darauf hin, auch eine Uebereinstimmung in der Constitution des Alizarins und

Wasser bereiteten und eingetrockneten Blauholzextractes mit Alkohol; aus dieser alkoholischen Lösung scheidet sich das Hämatin in Krystallen ab, die je nach ihrer Dicke mehr oder

---

der Chlornaphthalinsäure anzunehmen und somit werden wir darauf geleitet, diese Säure, die bei der successiven Einwirkung von Chlor und Salpetersäure auf Naphthalin entsteht (§ 1584), als Monochloralizarin zu betrachten; d. h. als Alizarin, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Chlor ersetzt ist. Aber nicht nur in der Constitution und in den Zersetzungsprodukten mit Salpetersäure zeigt sich diese große Analogie zwischen dem Alizarin und der Chlornaphthalinsäure, sondern selbst in den Eigenschaften. Die letztere ist ähnlich wie Alizaringelb unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, sublimirbar; in Kalilauge mit tiefrother Farbe löslich, u. s. w. Es würde für die Industrie ein großer Gewinn sein, wenn es gelänge, aus dem Naphthalin durch ein praktisch brauchbares Verfahren Alizarin darzustellen.

Den zweiten rothen Farbstoff des Krapps, das Purpurin, erhält man auf folgende Weise rein: Elsäßer- oder Avignon-Krapp wird mit Wasser und Hefe in Gährung versetzt, die gegohrene saure Flüssigkeit von dem Krapp getrennt. Dieser wird, nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser, mit einer concentrirten Alaunlösung ausgekocht. Beim Erkalten und noch mehr auf Zusatz von Schwefelsäure scheidet sich ein flockiger gelbrother Niederschlag ab, nämlich Purpurin mit etwas Thonerde; letztere wird durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure entfernt und das zurückbleibende Purpurin durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether gereinigt.

Das Purpurin krystallisirt aus schwachem Alkohol in feinen weichen orangefarbigen Nadeln, die bei 100° 4 Aeq. = 5,2 pCt. Krystallwasser verlieren und dabei roth werden; aus starkem Alkohol krystallisirt es in rothen Nadeln als wasserfreies Purpurin, $C^{18}H^{6}O^{6}$; es enthält also 2 Aeq. Kohlenstoff weniger als das Alizarin. Da der Krapp, nachdem er gegohren hat, nur Purpurin und gar kein Alizarin liefert, so ist es nicht unwahrscheinlich, daß das Alizarin bei der Gährung Sauerstoff aufnimmt, 2 Aeq. Kohlenstoff in Form von Kohlensäure verliert und so in Purpurin verwandelt wird. In Kali löst sich das Purpurin mit kirschrother oder hochrother Farbe, ohne den blauen für das Alizarin charakteristischen Schein. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Kalk- und Barytsalzen purpurrothe Niederschläge. Mit Salpetersäure erhitzt liefert es Phthalsäure $C^{16}H^{6}O^{8}$ und Oxalsäure $C^{2}HO^{4}$,

Für die Bedeutung des Alizarins und des Purpurins bei der Krapp-

weniger tief gelb gefärbt sind. Die reine wässrige Lösung des Hämatins erhält sich in ammoniakfreier Luft fast farblos, sobald aber die Luft etwas Ammoniak enthält, oder etwas Ammoniak der Lösung zugesetzt wird, so färbt sie sich intensiv roth. Das Hämatin wird nämlich in Berührung mit Alkalien und Sauerstoff in Hämatein verwandelt; dieses Letztere ist körnig krystallinisch, violettschwarz, metallglänzend. In Wasser löst es sich mit tief purpurrother Farbe.

Das aus wässrigen Lösungen krystallisirte Hämatin hat die Formel: $C^{16}H^{7}O^{6}.HO + 2HO$; durch Trocknen verliert es 2 Aeq. Wasser; das Hämatein hat die Formel $C^{16}H^{6}O^{6}$.

Das Hämatin verhält sich wie eine schwache Säure; seine wässrige Lösung wird von Barytwasser und essigsaurem Bleioxyd gefällt. Das Hämatin-Bleioxyd giebt durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff eine Lösung, die verdunstet fast farblose Krystalle von Hämatin liefert.

Die Farbstoffe des Saflors.

§ 1626. Die Blüthen des Saflor (Carthamus tinctorius) dienen in der Färberei zu verschiedenen Nuancen von Rosaroth bis zum Hochrothen. Kaltes Wasser zieht aus den Blüthen einen für die Färberei unbrauchbaren gelben Extractivstoff aus. Dies Saflorgelb verbindet sich mit den Basen; seine Bleioxydverbindung hat die Formel $3PbO.C^{16}H^{10}O^{10}$.

Aus den mit kaltem Wasser erschöpften Blüthen zieht eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Natron das Saflorroth oder Carthamin aus. Man neutralisirt die rothe Lösung genau mit Essigsäure und taucht Baumwolle in sie hinein. Das gelöste Carthamin schlägt sich auf die Baumwolle nieder; legt man diese in Wasser, welches 1/10 kohlensaures Natron enthält, so wird das Carthamin wieder aufgelöst; durch Zusatz

---

färberei ist es noch bemerkenswerth, daß Zeug, welches mit Thonerde gebeizt ist, von Purpurin mehr hochroth gefärbt wird, daß aber das Roth vom Alizarin einen bläulichen Ton besitzt. (B.)

von Citronensäure wird es aber in karmoisinrothen Flocken gefällt. Diese löst man in Alkohol; nach dem Verdunsten hinterläßt dieser einen mit Farben spielenden Rückstand von grünem Metallglanz, der Wasser schön roth färbt. Die Formel des Carthamins ist $C^{14}H^{8}O^{7}$.

Der Farbstoff des Fernambukholzes.

§ 1627. Man benutzt das Fernambuk- und Brasilienholz in der Färberei; aber die damit erhaltenen rothen Farben sind wenig haltbar. Man hat den Farbstoff dieser Hölzer Brasilin genannt; es bildet kleine orangefarbige Krystallnadeln, die sich in Wasser, Alkohol und Aether lösen. Seine Zusammensetzung ist unbekannt. In Berührung mit Alkalien färbt es sich purpurroth.

Der Farbstoff des Waus.

§ 1628. Der Wau (Reseda Luteola) enthält einen schön gelben Farbstoff, das Luteolin; dieses wird durch kochendes Wasser, vorzüglich aus den Blüthenspitzen, ausgezogen; obgleich es in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich ist, so genügt die geringe gelöste Menge doch, um auf Wolle und Seide schön gelbe und sehr dauerhafte Farben zu liefern. Es sublimirt unzersetzt in kleinen gelben Nadeln.

Farbstoff des Quercitrons.

§ 1629. In der Rinde gewisser Eichen (Quercus nigra) ist ein gelber krystallisirbarer Farbstoff enthalten von der Formel $C^{16}H^{9}O^{10}$; man hat ihn Quercitrin genannt. Man erhält ihn durch Ausziehen der zerstoßenen Rinde mit Alkohol, Fällung des gleichzeitig aufgelösten Gerbstoffs mittelst Leim und Verdunstung der Lösung; den Rückstand löst man in Alkohol und darauf in Wasser. Das reine Quercitrin fordert 400 Th. heißes Wasser und 4—5 Th. absoluten Alkohol zur Lösung.

Farbstoffe des Orleans.

§ 1630. Unter dem Namen Orlean kommt im Handel eine weiche röthlichgelbbraune Masse vor, die durch Gährung aus den Saamen von Bixa orellana in Brasilien, Guyana und Ostindien bereitet wird. Er enthält zwei Farbstoffe: der eine gelb und löslich in Wasser und Alkohol, aber wenig löslich in Aether; der andere ist roth, wenig löslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether.

Farbstoff des Sandelholzes.

§ 1631. Mit dem Namen Santalin bezeichnet man bisher ein Gemenge der verschiedenen Farbstoffe des rothen Sandelholzes (von Pterocarpus santalinus); man zieht das gepulverte Holz mit Alkohol aus, verdunstet die Lösung und erhält so das Santalin als ein rothgelbes Harz. Es löst sich in alkalischen Laugen mit violetter Farbe.

Farbstoff des Ostindien-Gelbs.

§ 1632. Unter den Namen Purree oder Indian yellow, Ostindien-Gelb, kommt aus Ostindien eine gelbe Masse in den Handel, deren Abstammung noch nicht sicher bekannt ist. Von Chlorwasserstoffsäure wird sie zerlegt in eine krystallinische gelbe Substanz, Euxanthinsäure, (Porrisäure) und in Magnesia, die in Lösung übergeht. Doch mit der Euxanthinsäure, die fast die Hälfte der Masse an Gewicht ausmacht, fällt gleichzeitig noch Anderes nieder. Um die Säure rein darzustellen, löst man die rohe Masse in Essigsäure und fällt mit essigsaurem Bleioxyd; das so erhaltene euxanthinsaure Bleioxyd wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach der vollständigen Zersetzung erhitzt man das Gemenge zum Kochen; aus der heiß filtrirten Flüssigkeit krystallisirt die Euxanthinsäure in langen gelben seidenartigen Nadeln. Die Euxanthinsäure ist leicht löslich in

Alkohol und Aether. Bei 130° getrocknet hat sie die Formel $C^{42}H^{18}O^{22}$ und ihre getrockneten neutralen Salze haben die Formel $C^{42}H^{17}O^{21}.RO$. Bei stärkerem Erhitzen schmilzt die Säure und endlich sublimirt in gelben Prismen Euxanthon (Purron) $C^{40}H^{12}O^{12}$. Dieselbe neutrale Substanz entsteht auch bei der Destillation von euxanthinsaurem Bleioxyd, ferner bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure auf Euxanthinsäure:

$$C^{42}H^{18}O^{22} = C^{40}H^{12}O^{12} + 2CO^2 + 6HO.$$

Die Euxanthinsäure liefert bei der Behandlung mit Chlor, Brom und Salpetersäure die Substitutionsprodukte $C^{42}H^{16}Cl^2O^{22}$, $C^{42}H^{16}Br^2O^{22}$, $C^{42}H^{17}(NO^4)O^{22}$. Wird diese Chlor- oder Bromeuxanthinsäure in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, so scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser das entsprechende Chlor- oder Brom-Euxanthon $C^{40}H^{10}Cl^2O^{12}$ oder $C^{40}H^{10}Br^2O^{22}$ aus.

Carotin.

§ 1633. Das Carotin ist der Träger der rothen Farbe in den Mohrrüben (Daucus Carota); um es zu erhalten, verdünnt man frisch ausgepreßten Mohrrübensaft mit seinem 4 bis 5fachen Volum Wasser und versetzt ihn mit Schwefelsäure, wodurch das Carotin nebst Albumin und fetten Substanzen gefällt wird. Die beiden Letzteren zieht man aus dem Niederschlage durch Kochen mit Kalilauge aus. Das Carotin reinigt man durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Digestion mit gewöhnlichem und zuletzt mit absolutem Alkohol. Aus dem getrockneten Rückstande zieht man mit Kohlensulfid das Carotin aus; nachdem ¾ des Lösungsmittels abdestillirt sind, setzt man dem Rückstande etwas absoluten Alkohol zu und läßt dann an der Luft freiwillig verdunsten. Nach einiger Zeit scheidet sich das Carotin in kleinen kupferrothen Krystallen aus. Es schmilzt bei 170° und zersetzt sich bei höherer Temperatur; in Wasser, Alkohol uud Aether ist es fast unlöslich. Seine procentische Zusammensetzung soll dieselbe wie die des Terpenthinöls

C^5H^4 sein, man kennt aber noch kein Mittel, um sein Aequivalent zu bestimmen.

Der grüne und gelbe Farbstoff der Blätter.

§ 1634. Die Substanz, welche den Blättern ihre grüne Farbe ertheilt, das Chlorophyll, findet sich in denselben nur in sehr geringer Menge, und seine Abscheidung im reinen Zustande bietet sehr große Schwierigkeiten dar. Das beste bekannte Verfahren besteht darin, daß man die Blätter einige Tage mit Aether auszieht und das Filtrat zur Trockne verdunstet. Den Rückstand behandelt man mit siedendem Alkohol; beim Erkalten scheidet sich eine wachsartige Substanz aus; die kalt filtrirte Lösung wird verdunstet und der Rückstand nochmals mit siedendem Alkohol, doch mit weniger als vorher, behandelt; nachdem sich nochmals Wachs abgeschieden hat, verdampft man zur Trockne, zieht den Rückstand mit concentrirter Salzsäure aus, welche eine schöne grüne Lösung liefert. Man sättigt die filtrirte Flüssigkeit durch ein paar Stückchen hineingelegten Marmor, wodurch das Chlorophyll gefällt wird. Man wäscht es mit schwacher Salzsäure und nachher mit reinem Wasser aus.

Das Chlorophyll ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Concentrirte Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure lösen es unverändert mit schön grüner Farbe auf; beim Verdünnen mit viel Wasser wird es dann wieder gefällt. Nach einer Analyse entspricht die Zusammensetzung des bei 130° getrockneten Chlorophylls der Formel: $C^{18}H^9NO^9$, die auf die Vermuthung einer gewissen Beziehung zwischen dem Chlorophyll und dem bald zu besprechenden Indigo $C^{16}H^5NO^2$ führen könnte.

Mit dem Namen Xanthophyll hat man die Substanz belegt, welche den Blättern im Spätherbst die gelbe Farbe ertheilt. Es ist harzähnlich, unlöslich in Wasser, übrigens noch nicht hinlänglich bekannt; ebensowenig das sogenannte Erythrophyll, welches die rothe Herbstfarbe in vielen Blättern bedingt. Dieses unterscheidet sich aber wesentlich vom

vorigen, wie auch vom Chlorophyll, dadurch, daß es im Safte der Blätter wirklich gelöst vorhanden ist.

Farbstoffe der Cochenille.

§ 1635. Auf verschiedenen mexikanischen Cactusarten lebt ein kleines Insekt, Coccus Cacti; das ungeflügelte Weibchen wird davon gesammelt, durch Wasserdampf getödtet und dann getrocknet unter dem Namen Cochenille in den Handel gebracht. Macht man in das lebende Thier einen Einschnitt, so fließt aus demselben eine purpurrothe Flüssigkeit aus, die sich unter dem Mikroskop als eine farblose Lösung zu erkennen giebt, worin rothe Körnchen, um einen farblosen Kern gruppirt, schwimmen. Die Cochenille liefert der Färberei die schönsten rothen Farben. Läßt man sie mit Wasser kochen, so erhält man eine schön rothe Lösung, die sich trübt auf Zusatz von Alaun oder von weinsaurem Kali; der Niederschlag bleibt aber lange aufgeschwemmt; er enthält den Farbstoff, gemengt mit fetten und eiweißartigen Substanzen und ist der Carmin des Handels. Läßt man Cochenille mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Natron sieden, so giebt die Lösung mit Alaun rothe Niederschläge, Verbindungen von Thonerde mit dem Farbstoffe, die die verschiedenen Arten von Carminlack darstellen.

Den Farbstoff der Cochenille, die Carminsäure, erhält man nach Warren de la Rue am besten folgender Maßen; die zerriebene Cochenille wird mit dem 40fachen Gewicht Wasser etwa 20 Minuten lang gekocht, das colirte Decoct nach viertelstündigem Absetzen decantirt und mit einer angesäuerten Lösung von Bleizucker (1 Th. Essigsäure und 6 Th. Salz) gefällt; der ausgewaschene Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt; die abgeschiedene Säure wird nochmals gefällt und wieder zersetzt. Nun wird die Lösung zur Trockne verdunstet, in siedendem absoluten Alkohol gelöst und zur Entfernung von Phosphorsäure mit etwas reservirtem carminsauren Bleioxyd digerirt und endlich mit Aether vermischt, um eine kleine Menge einer stickstoffhaltigen Substanz abzuscheiden. Das Filtrat giebt verdunstet reine Carminsäure. (B.)

Sie stellt eine purpurbraune zerrieben schön rothe Masse dar, die sich in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löst. Ueber 136° zersetzt sie sich. Die schwachsaure wässrige Lösung wird von Alkalien purpurroth gefärbt; alkalische Erden geben damit purpurrothe Niederschläge. Alaun giebt erst auf Zusatz von etwas Ammoniak einen prachtvoll carminrothen Lack. Die Carminsäure hat die Formel $C^{28}H^{14}O^{16}$ und das carminsaure Kupferoxyd $CuO. C^{28}H^{14}O^{16}$. (B.)

Durch Kochen mit Salpetersäure wird die Carminsäure in Oxalsäure und Nitrococcussäure, $C^{16}H^{5}N^{3}O^{18}$ oder wohl richtiger: $C^{16}H^{3}(NO^{4})^{3}O^{4}. 2HO$ zersetzt. Diese Säure, die als eine zweibasische 2 Aeq. basisches Wasser enthält, krystallisirt in gelben Prismen, die außer dem basischen noch 2 Aeq. Krystallwasser enthalten. (B.)

Wenn man die mit essigsaurem Bleioxyd gefällte Abkochung der Cochenille durch Schwefelwasserstoffgas vom überschüssigen Blei befreit und verdunstet, so krystallisirt eine seidenglänzende neutrale Substanz (Tyrosin?) von der Formel $C^{18}H^{11}NO^{6}$ (B.)

Farbstoffe der Flechten.

§ 1636. Unter dem Namen Orseille kommen im Handel verschiedene unreine Farbstoffe von sehr zusammengesetzter Natur vor; sie werden alle aus verschiedenen Flechtenarten bereitet, unter denen Lecanora parella und L. tartarea, Variolaria dealbata, Roccella tinctoria aus Südamerika und R. Montagnei von Angola, Gyrophora pustulata (in Canada benutzt) nebst einigen andern vorzüglich wichtig sind. Die gemahlene Flechte wird in hölzernen Bottichen mit Urin und Ammoniak, oder mit Urin und Kalk macerirt. Nach einiger Zeit kommt die Masse in Gährung; sie wird unter öfterem Umrühren auf einer Temperatur von 25—30° erhalten. Nach mehreren Monaten ist die Orseille für den Handel fertig.

Das Lakmus wird aus denselben oder aus ähnlichen Flechten (Lecanora tartarea) auf ähnliche Weise bereitet; in=

dessen wird die Bereitung desselben so geheim gehalten, daß das Verfahren bis jetzt noch nicht genau bekannt ist.

Die Versuche aus der Orseille oder aus dem Lakmus die Farbstoffe zu isoliren, haben bisher noch keine hinlänglich bestätigten Resultate in Betreff der Natur jener Gemische des Handels geliefert; dagegen hat man durch direkte Bearbeitung der Mutterflechten verschiedene krystallisirbare Stoffe dargestellt, aus denen jene färbenden Substanzen höchst wahrscheinlich während der Gährung entstehen.

Zahlreiche neuere Untersuchungen haben ergeben, daß in diesen niedern Pflanzen eine große Mannichfaltigkeit verschiedener Stoffe existirt, die sich in ihren Eigenschaften und in ihrer Zusammensetzung vielfach nahe kommen. Während einige dieser Stoffe in verschiedenen Arten, ja in verschiedenen Gattungen verbreitet vorkommen, finden wir dagegen bisweilen in verschiedenen Varietäten einer und derselben Art verschiedene Stoffe, selbst der Standort scheint allein genügend in einer und der nämlichen Varietät die Bildung verschiedener Stoffe zu bedingen. Man erhält diese natürlichen Flechtenstoffe, die sich wie schwache Säuren verhalten, alle nach der nämlichen Methode: die gemahlene oder zerschnittene Flechte wird mit überschüssiger Kalkmilch ausgekocht, die erhaltene Lösung mit Salzsäure gesättigt; der dabei entstandene gallertartige Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet und in heißem Alkohol, ohne aber damit zu kochen, aufgelöst. Die nach dem Erkalten des Alkohols abgeschiedene Säure wird nöthigenfalls noch durch Umkrystallistren aus Alkohol mit Zusatz von etwas Thierkohle entfärbt. — Die meisten dieser Stoffe werden beim Kochen mit Basen, manche schon beim einfachen Kochen mit Wasser oder Alkohol in verschiedene neue Verbindungen zerspalten, die bei weiterem Kochen oft wiederum gespalten werden; in gewissen Fällen tritt auch beim Kochen mit Alkohol letzterer mit der vorhandenen oder gebildeten Flechtensäure unter Abscheidung von Wasser zu einem zusammengesetzten Aether zusammen, weßhalb das Kochen mit Alkohol entweder ganz vermieden oder nur mit größter Aufmerksamkeit angewandt werden muß. (B.)

§ 1637. Die wichtigsten unter diesen Flechtensäuren mögen hier nur kurz beschrieben werden:

1) Alphaorsellsäure $C^{32}H^{13}O^{13}.HO$ erhält man nach der oben (§ 1636) angegebenen allgemeinen Darstellungsmethode aus einer südamerikanischen Varietät der Roccella tinctoria in farblosen Krystallen; sie ist fast unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol und Aether; sie röthet Lakmus. Mit Aether färbt sie sich vorübergehend tief roth, dann dunkelgrün. Mit Ammoniak nimmt die Lösung an der Luft eine prächtig rothe Farbe an. Wird die Säure mit Kalk- oder Barytwasser gekocht, so tritt zu 1 Aeq. alphaorsellsaurem Baryt 1 Aeq. Barythydrat und so bilden sich 2 Aeq. lecanorsaurer Baryt:

$$BaO.HO + BaO.C^{32}H^{13}O^{13} = 2(BaO.C^{16}H^{7}O^{7}).$$

Die aus dem Baryt- oder Kalksalze abgeschiedene Lecanorsäure $C^{16}H^{7}O^{7}.HO$ (auch Orsellinsäure genannt) krystallisirt in farblosen Prismen von schwachsaurem und bitterlichem Geschmack. Sie ist in Wasser beträchtlich löslich. Von Chlorkalk wird sie vorübergehend violett, von Ammoniak an der Luft tiefroth gefärbt. Durch Kochen mit Alkohol bildet sich mit größter Leichtigkeit lecanorsaures Aethyloxyd, weßhalb man die Flechte behufs Gewinnung der Säure nicht mit Alkohol kochen darf. Dieser Aether krystallisirt in glimmerähnlichen farblosen Blättchen. Mit Kali erhitzt zersetzt er sich in Alkohol und andere Produkte.

Wenn man die Lecanorsäure mit Wasser kocht, so zersetzt sie sich in Kohlensäure und Orcin $C^{14}H^{8}O^{4}$

$$C^{16}H^{7}O^{7}.HO = C^{2}O^{4} + C^{14}H^{8}O^{4}.$$

Um das Orcin aus der hinlänglich gekochten Flüssigkeit zu erhalten, verdunstet man allmählig zur Syrupsdicke und löst dann den Rückstand in kochendem Alkohol. Es krystallisirt aus stark wasserhaltigem Alkohol mit 2 Aeq. Krystallwasser $C^{14}H^{8}O^{4} + 2HO$ in farblosen 4seitigen Prismen, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind, und widerlich stark süß schmecken. Es läßt sich unzersetzt sublimiren. Seine Lösung giebt mit basisch essigsaurem Bleioxyd und Eisenchlorid Niederschläge, letzterer ist schön dunkelroth; Hefe versetzt die

Lösung nicht in Gährung. Salpetersäure verwandelt das Orcin anfangs in ein rothes Harz, endlich in Oxalsäure. Durch die Behandlung mit Brom erhält man Tribromorcin $C^{24}H^{5}Br^{3}O^{4}$, was gelbe seidenglänzende Krystalle bildet.

Dies farblose Orcin ist als die Hauptquelle der schön gefärbten Stoffe in den verschiedenen Sorten von Flechten-Roth des Handels: Orseille, Persio und Cudbear zu betrachten. Trocknes Orcin absorbirt zwar trocknes Ammoniakgas, läßt es aber auch wieder abdunsten, ohne sich zu färben; aber bei gleichzeitiger Einwirkung von Sauerstoff und Wasser färbt sich das Orcin rasch tief roth. Es löst sich dann in Wasser, dem ein paar Tropfen Ammoniak zugesetzt sind, mit röthlich-violetter Farbe und Essigsäure fällt aus dieser Lösung das Orcein $C^{24}H^{7}NO^{6}$ als ein braunes Pulver. Seine Bildung aus dem Orcin $C^{14}H^{8}O^{4}$ ergiebt sich aus Folgendem:

$$C^{14}H^{8}O^{4} + 6O + NH^{3} = C^{14}H^{7}NO^{6} + 4HO.$$

Von zwei andern orceinähnlichen Substanzen der Orseille wird bei der Erythrinsäure gleich näher die Rede sein. (B.)

2) Betaorsellsäure $C^{34}H^{16}O^{14}.HO$ wird nach der allgemeinen Darstellungsmethode aus der Roccella tinctoria vom Cap in farblosen Krystallen erhalten. Chlorkalk färbt sie roth. Auch diese Säure wird beim Kochen mit Wasser oder Alkohol zerlegt, und auch hier tritt Lecanorsäure $C^{16}H^{7}O^{7}.HO$ auf, jedoch nur 1 Aeq. und daneben 1 Aeq. Roccellinin $C^{18}H^{9}O^{7}$:

$$C^{34}H^{17}O^{15} = C^{16}H^{8}O^{8} + C^{18}H^{9}O^{7}.$$

Das Roccellinin läßt sich leicht von der zugleich gebildeten Lecanorsäure trennen, da es in kochendem Wasser unlöslich ist. Man erhält es aus dem gelatinösen Niederschlage, den Salzsäure aus dem Kalk-Auszuge der Flechte abscheidet, durch langes Kochen mit Alkohol, Verdampfen des Auszuges bis zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit kochendem Wasser. Das ungelöst zurückgebliebene Rocellin wird in vielem starken Alkohol durch langes Kochen gelöst; beim Erkalten scheidet es sich in weißen haarförmigen Krystallen ab, die im reinen Zustande von Chlorkalk gelbgrün gefärbt werden. Seine

Lösung in Alkalien oder Ammoniak färbt sich an der Luft nicht roth; auch beim Kochen mit Barytwasser bleibt es unzersetzt. (B.)

3) Erythrinsäure, $C^{40}O^{20}O^{18}.2HO$, wird nach der allgemeinen Methode aus der sehr farbstoffreichen Angola-Flechte, Roccella Montagnei in kleinen farblosen Krystallen erhalten. Sie löst sich sehr wenig in kaltem, aber auch schwer ($\frac{1}{240}$) in kochendem Wasser, leichter in Alkohol und vorzüglich in Aether. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid purpurroth gefärbt. Chlorkalk färbt die Säure blutroth. In Alkalien, Kalk und Barytwasser ist sie leicht löslich. Durch längeres Kochen mit Wasser, wie mit Alkohol, wird sie zerlegt; auch hier tritt wieder Lecanorsäure als Spaltungsprodukt auf, die bei Anwesenheit von kochendem Alkohol mit diesem gleich lecanorsaures Aethyloxyd bildet. Beim Kochen mit Wasser erhält man neben der Lecanorsäure $C^{16}H^{8}O^{8}$ noch Pikroerythrin $C^{24}H^{16}O^{14}$.

$$C^{40}H^{22}O^{20} + 2HO = C^{16}H^{8}O^{8} + C^{24}H^{16}O^{14}.$$

Das Pikroerythrin erhält man durch Kochen einer neutralen Auflösung von Erythrinsäure in Kalk- oder Barytwasser; Zusatz von Salzsäure, um eine andere Substanz abzuscheiden, und Krystallisation der filtrirten concentrirten Lösung; das mit kaltem Wasser gewaschene und aus kochendem Wasser mit etwas Thierkohle umkrystallisirte Pikroerythrin bildet dann farblose Nadeln, von bitterem Geschmacke. Mit Chlorkalk färbt es sich blutroth und mit Ammoniak an der Luft ebenfalls roth, wie Erythrinsäure.

Wird das Pikroerythrin mit überschüssigem Kalk oder Baryt gekocht, so entsteht unter Abscheidung von Kohlensäure und Aufnahme von Wasser ein neuer Körper das Erythroglucin $C^{22}H^{28}O^{22}$.

$$C^{24}H^{16}O^{14} - 2CO^{2} + 12HO = C^{22}H^{28}O^{22}.$$

Noch leichter erhält man diese Substanz, wenn man den mit Kalkmilch bereiteten Auszug der Roccella Montagnei einige Stunden kocht; auf ¼ eindampft, mittelst Kohlensäure von überschüssigem Kalk befreit und zur Syrupsdicke verdampft.

Durch Aether zieht man aus dem Syrup Orcin und eine färbende Substanz, das Erythroglucin setzt sich dabei in kleinen glänzenden Krystallen ab, die durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol von Diamantglanz, oft zolllang erhalten werden. Es schmeckt süß; ist neutral, nicht gährungsfähig. Kali, Ammoniak, Chlorkalk, Blei-, Kupfer- und Silbersalze bringen in seiner Lösung keine Veränderung hervor. Zu den mannichfachen Aehnlichkeiten zwischen dem Erythroglucin $C^{22}H^{28}O^{22}$ und dem Mannit $C^{24}H^{28}O^{24}$ gesellt sich auch noch das analoge Verhalten gegen rauchende Salpetersäure: in beiden Stoffen werden in diesem Falle 10 Aeq. Wasser abgeschieden und 10 Aeq. Salpetersäure aufgenommen. Beim Erhitzen, wie durch einen harten Schlag, verpufft das so entstandene krystallisirbare Nitro-Erythroglucin, $C^{22}H^{18}O^{12}(NO^{5})^{10}$.

Für die Vorzüglichkeit der Angola-Flechte zur Orseillebereitung läßt sich kein anderer Grund auffinden, als der reiche Gehalt derselben an Erythrinsäure. Offenbar erleidet diese in Berührung mit Ammoniak, Wasser und Sauerstoff bei der Fäulniß, eine ganz analoge Umwandlung wie die Lecanorsäure, die zuerst unter Verlust von Kohlensäure in farbloses Orcin übergeht und dann unter Aufnahme von Sauerstoff und Ammoniak, verbunden mit gleichzeitiger Abscheidung von Wasser in das rothe Orcein übergeht. Die farblose dem Orcin der Lecanorsäure entsprechende Substanz aus der Erythrinsäure ist noch nicht bekannt, dagegen ist das rothe dem Orcein der Lecanorsäure ganz analoge Zersetzungsprodukt der Erythrinsäure (was wir hier Eorcein nennen wollen), als ein Hauptbestandtheil der Orseille des Handels nachgewiesen und neben diesem noch eine zweite Substanz, das Aneorcein, welches in allen Eigenschaften dem Eorcein ähnlich ist, aber nur halb so viel Sauerstoff als jenes aufgenommen hat. Folgendes Schema mag diese bemerkenswerthe Analogie anschaulich machen:

$$\underbrace{C^{16}H^{8}O^{8}}_{\text{Lecanorsäure}} + NH^{3} + O^{6} = \underbrace{C^{14}H^{7}NO^{6}}_{\text{Orcein}} + 2CO^{2} + 4HO.$$

$$\underbrace{C^{40}H^{22}O^{20}}_{\text{Erythrinsäure}}+2NH^3+O^{12}=\underbrace{C^{36}H^{20}N^2O^{16}}_{\text{Orcein}^{*)}}+4CO^2+8HO.$$

$$\underbrace{C^{40}H^{22}O^{20}}_{\text{Erythrinsäure}}+2NH^3+O^6=\underbrace{C^{36}H^{20}N^2O^{10}}_{\text{Aneorcein}^{**)}}+4CO^2+8HO.$$ (B.)

4) Gyrophorsäure $C^{36}H^{18}O^{14}.HO$ hat man die Flechtensäure genannt, die sich aus der ebenfalls auf Orseille benutzten Gyrophora pustulata nach dem allgemeinen Verfahren darstellen läßt. Auch Lecanora tartarea liefert diese Säure. Sie bildet farblose Krystalle, ist in kochendem Wasser unlöslich, auch in Alkohol und Aether schwerer löslich, als die vorigen Säuren. Beim Kochen mit Alkalien und Kalk wird sie zersetzt. Mit Chlorkalk färbt sie sich roth; allmählig auch mit Ammoniak an der Luft. (B.)

5) Evernsäure, $C^{34}H^{15}O^{13}.HO$, erhält man aus schottischer Evernia prunastri nach der allgemeinen Methode; da aus dem Kalkauszuge dieser Flechte durch Salzsäure ein Gemenge von Evernsäure mit Usninsäure gefällt wird, so löst man den trocknen Niederschlag nur bis auf ⅙ Rückstand in sehr schwachem heißen Weingeist. Beim Erkalten scheidet sich die Evernsäure in kleinen fast farblosen Krystallen aus. Sie ist selbst in kochendem Wasser nur wenig löslich, aber leicht in Alkohol und Aether. Mit Chlorkalklösung färbt sie sich gelblich. Mit Kali und Baryt erhält man gut krystallisirte Salze durch Auflösen der Säure in überschüssigem Kali oder Barytwasser und Einleiten von Kohlensäure in die Lösung; die dann niederfallenden neutralen Salze werden aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

Wird aber die Lösung der Evernsäure in Kali einige Minuten gekocht, so erhält man nach dem Einleiten von Kohlensäure erst nach dem Eindampfen der gebräunten neutralen Flüssigkeit blättrige Krystalle von everninsaurem Kali; aus der

---

*) Kane's β Orcein, $C^{18}H^{10}NO^8$.

**) Kane's α Orcein, $C^{18}H^{10}NO^5$.

wässrigen Lösung desselben fällt Salzsäure weiße Flocken, die nach dem Umkrystallisiren die Everninsäure $C^{18}H^{9}O^{7}.HO$ in seidenglänzenden haarförmigen Krystallen liefern. Die Evernsäure wird beim Kochen mit Baryt oder Kali unter Aufnahme von Wasser in Everninsäure und Lecanorsäure, $C^{16}H^{8}O^{8}$ gespalten; die Letztere wird dann selbst wieder in Kohlensäure und Orcin zerspalten:

$$\underbrace{C^{34}H^{15}O^{13}.HO}_{\text{Evernsäure}} + 2HO = \underbrace{C^{18}H^{9}O^{7}.HO}_{\text{Everninsäure}} + \underbrace{C^{18}H^{7}O^{7}.HO.}_{\text{Lecanorsäure.}}$$

Wird Evernsäure mit Alkohol und etwas festem Kali bis zur Lösung gekocht und das Kali durch eingeleitete Kohlensäure neutralisirt, so scheidet sich aus der concentrirten Lösung in prismatischen Krystallen eine Substanz aus, welche die Zusammensetzung des everninsauren Aethyloxydes hat, entsprechend der Formel $C^{4}H^{5}O.C^{18}H^{9}O^{7}$; nach der gewöhnlichen Methode durch Sättigung einer alkoholischen Lösung von Everninsäure mit Chlorwasserstoffgas läßt sich dieser Aether aber nicht darstellen.

Die Everninsäure färbt sich mit Ammoniak an der Luft nicht roth, mit Chlorkalk nur gelblich. Zur Orseille-Erzeugung kann also die Evernsäure nur durch das aus der Lecanorsäure entstehende Orcin beitragen. (B.)

6) Usninsäure $C^{38}H^{17}O^{13}.HO$ findet sich sehr verbreitet in den Flechten, vorzüglich in den Gattungen Usnea (besonders U. florida), Parmelia (besonders P. sarmentosa) und Cladonia (unter ihnen vorzüglich in C. rangiferina). Die mit Kalk und Wasser ausgezogene und durch Salzsäure gefällte rohe Säure wird wiederholt aus starkem Alkohol mit Zusatz von Kohle umkrystallisirt. Sie bildet dann strohgelbe glänzende Blättchen, ohne Geruch und Geschmack. Bei 200° schmilzt sie und sublimirt bei stärkerer Hitze theilweise unzersetzt. Sie ist in Wasser unlöslich, auch in warmem Alkohol schwer löslich. In starker Kalilauge löst sie sich besonders in der Wärme leicht auf, die Lösung färbt sich an der Luft bald tief carminroth

bis dunkelroth; ebenso, jedoch langsamer, färbt sich die Lösung in Ammoniak.

Dies Verhalten der Usninsäure in den alkalischen Lösungen deutet schon darauf hin, daß sich aus ihr ein Flechtenroth bildet, ähnlich wie das Orcein aus dem Orcin oder aus den Säuren, die bei ihrer Spaltung Orcin liefern können. In der That erhält man auch aus der Usninsäure durch trockne Destillation einen dem Orcin analogen Körper, das Betaorcin (nach Stenhouse), $C^{34}H^{18}O^{6}$. Durch Thierkohle gereinigt krystallisirt es in farblosen Prismen, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Es ist neutral, unzersetzt flüchtig. Von der kleinsten Menge Chlorkalk wird es schon blutroth. Mit Ammoniak röthet es sich an der Luft sehr schnell; auch mit reinem, wie mit kohlensaurem Kali färbt es sich schön roth. Die Bildung des Betaorcins aus der Usninsäure ist ganz analog der des Orcins aus der Lecanorsäure:

$$\underbrace{C^{16}H^{8}O^{8}}_{\text{Lecanorsäure}} = 2CO^{2} + \underbrace{C^{14}H^{8}O^{4}}_{\text{Orcin}}.$$

$$\underbrace{C^{38}H^{18}O^{14}}_{\text{Usninsäure}} = 4CO^{2} + \underbrace{C^{34}H^{18}O^{6}}_{\text{Betaorcin}}.$$

Ein dem Orcein analoges rothes Betaorcein ist bisher noch nicht aus dem Betaorcin dargestellt. (B.)

7) Chrysophansäure ist eine goldgelbe krystallinische sehr schwache Säure, die in Parmelia parietina, aber auch in den stark gelbfärbenden Wurzeln aus der Gattung Rheum und Rumex vorzüglich in der Rhabarber enthalten ist. Zu ihrer Darstellung versetzt man einen concentrirten alkoholischen Auszug der Rhabarber mit Aether; aus der geklärten und filtrirten Lösung krystallisirt allmählig die Säure in Körnern, die aus starkem Alkohol umkrystallisirt werden. Ihre empirische Formel soll $C^{10}H^{4}O^{3}$ sein. Mit Alkalien giebt sie schöne tiefrothe Lösungen. (B.)

§ 1638. Das Lakmus besteht hauptsächlich aus den blaugefärbten Verbindungen zweier im reinen Zustande rother Flechtenfarbstoffe mit Ammoniak oder Kali; der bedeutendste

Bestandtheil des Lakmus ist das stickstoffhaltige Azolitmin $C^{18}H^{10}NO^{10}$ und nächst diesem das Erythrolitmin $C^{26}H^{22}O^{12}$.

Um sie zu erhalten, wird fein zerriebenes Lakmus mit kochendem Wasser ausgezogen und die zurückgebliebene blaue Masse mit verdünnter Salzsäure stark angesäuert. Die abgeschiedene rothe Masse wird abfiltrirt und ausgewaschen; nach dem Trocknen wird dieselbe mit Weingeist ausgezogen und der feste Rückstand, den diese alkoholischen Auszüge nach dem Verdampfen hinterlassen, durch Digestion mit Aether von einer carmoisinrothen ölartig, dickflüssigen Substanz, dem Erythrolein $C^{26}H^{22}O^{4}$ befreit. Nach diesem Ausziehen mit Aether bleibt das Erythrolitmin schön hellroth zurück. In Wasser und Aether ist es kaum löslich, aber leicht in Weingeist; aus der kochenden Lösung krystallisirt es in kleinen dunkelrothen Krystallen; von Ammoniak wird es blau gefärbt; in Wasser ist auch diese Ammoniakverbindung wenig löslich.

Aus dem obigen mit Wasser, Salzsäure und Alkohol ausgezogenen Lakmus löst man mit heißem ammoniak-haltigen Wasser das Azolitmin auf. Die blaue Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit etwas Salzsäure und Weingeist gewaschen. Von Schwefelwasserstoff wird das Azolitmin entfärbt, von schwefliger Säure aber nicht; von Chlor wird es gelb gefärbt.

Wenn wir die Formel des Azolitmins verdoppeln, so reiht sich dieser rothe Hauptstoff des Lakmus in die Reihe der Orcein-artigen Flechtenstoffe, von denen bei der Erythrinsäure (§ 1637) die Rede war:

Aneorcein	$C^{36}H^{20}N^{2}O^{10}$
Eorcein	$C^{36}H^{20}N^{2}O^{16}$
Azolitmin	$C^{36}H^{20}N^{2}O^{20}$. (B.)

Indigo und die daraus abgeleiteten Körper.

§ 1639. Der Indigo (Indicum der Alten?) läßt sich aus sehr vielen Pflanzen erhalten, die gar keine nähere natürliche Verwandtschaft mit einander haben. Den sehr bedeutenden

Bedarf der Färbereien an Indigo liefert fast allein die Papilionaceen-Gattung Indigofera, aus der verschiedene urspünglich in Ostindien einheimische und gepflanzte Arten (I. anil, I. argentea, I. tinctoria, u. a.) auch auf den Antillen, Java, Bourbon, doch vor allen in Mittelamerika (Guatimala, Caraccas und Venezuela) mit großem Erfolg cultivirt und bearbeitet werden. Auch eine Apocynee, Wrightia (s. Nerium) tinctoria, wird auf Indigo bearbeitet. Neuere Versuche, Polygonum tinctorium in Frankreich zu cultiviren und daraus Indigo zu fabriciren, verdienen beachtet zu werden. Aus dem Waid (Isatis tinctoria und I. lusitanica, Familie der Cruciferen) hat sich zwar nicht mit Vortheil der darin enthaltene Indigo rein gewinnen lassen, aber er wird vermöge dieses Gehaltes an Indigo viel in der Färberei benutzt. Außer diesen Pflanzen sind noch als indigohaltig zu erwähnen die Papilionaceen: Amorpha froticosa, Galega tinctoria und die Asclepiadeen: Marsdenia tinctoria und Asclepias tingens. (B.)

Um aus den Indigofera-Arten den Indigo zu erhalten, werden von der verblühten Pflanze die guten Blätter gesammelt, in der Sonne getrocknet, dann zerstoßen und mit ihrem dreifachen Volum an kaltem Wasser übergossen. Nach 2—3 Stunden wird die klare Flüssigkeit abgelassen, durchgeseiht und einige Zeit der Luft ausgesetzt und fleißig umgerührt; darauf setzt man auf 2 Kil. trockne Blätter 1 Liter Kalkwasser hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich bald blau unter Abscheidung von Indigo. Dieser wird gesammelt, mit etwas kochendem Wasser gewaschen, nach dem Abtropfen stark gepreßt, in Stücke zerschnitten und an der Luft getrocknet. Dies ist der Indigo des Handels.

Dieser Indigo ist aber eine sehr gemengte Substanz, die von dem eigentlichen reinen Indigblau kaum die Hälfte ihres Gewichtes (45%) enthält; das Uebrige machen die andern Stoffe aus, nämlich anorganische Salze, vorzüglich kohlensaurer Kalk, dann Stärkemehl und harzähnliche Substanzen. Man entfernt diese Beimengungen durch Waschen des feingepulverten Indigos mit siedendem Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit verdünnter Salzsäure.

Das reine Indigblau erhält man durch Sublimation des Indigo in einem Strome von Wasserstoffgas bei möglichst niedriger Temperatur: der violette Indigodampf, ähnlich dem des Jods setzt sich dann in schönen purpurvioletten Nadeln im vorderen Rohr ab. Dieselben Dämpfe entwickeln sich, wenn man den Indigo auf einen erhitzten Körper wirft; dabei wird aber das meiste Indigblau zersetzt.

Es ist in Wasser ganz unlöslich und fast unlöslich in Alkohol und Aether. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{16}H^5NO^2$.

§ 1640. Verdünnte Säuren sind ohne Wirkung auf den Indigo; von concentrirter Schwefelsäure und vorzüglich von der rauchenden Nordhäuser Schwefelsäure wird er mit schön blauer Farbe gelöst. Indessen ist diese Lösung keine einfache Lösung von Indigblau mit Schwefelsäure, sondern eine wirkliche Verbindung von Beiden.

Wenn man den Indigo eine Zeit lang bei 50° mit 5 Th. concentrirter Schwefelsäure behandelt, so löst er sich mit tiefer Purpurfarbe; beim Verdünnen mit Wasser bildet sich ein blauer Niederschlag; wird derselbe durch Kochen mit Wasser, welches mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert ist, von Schwefelsäure befreit, getrocknet und unter der Luftpumpe auf 120° erhitzt, so entspricht dieser Körper dann der Formel $C^{16}H^5NO^2.SO^3$; man hat ihn Indigpurpur oder auch Purpurschwefelsäure genannt. Reines Wasser löst diese Säure mit schön blauer Farbe, enthält das Wasser aber eine freie Säure, so löst sie sich nicht auf. Mit den Alkalien bildet sie tief purpurfarbige Verbindungen, die sich flockig niederschlagen.

Behandelt man den Indigo mit 15—20 Th. concentrirter Schwefelsäure oder mit 8—10 Th. rauchender Schwefelsäure einige Zeit bei 50—60°, so enthält die blaue Lösung hauptsächlich Indigschwefelsäure, auch Coerulinschwefelsäure genannt. Wird die Lösung dann mit ihrem 40—50fachen Volum Wasser verdünnt, so scheidet sich manchmal etwas Indigpurpur ab, man filtrirt diesen ab und sättigt die Lösung mit kohlensaurem Kali. Der gebildete Niederschlag von indig-

schwefelsaurem Kali ist in gesättigten Salzlösungen unlöslich, aber in reinem Wasser löslich. Man wäscht deshalb den Niederschlag mit einer starken Lösung von essigsaurem Kali aus und entfernt endlich dieses durch Ausziehen mit Alkohol.

Das indigschwefelsaure Kali hat die Formel $KO. C^{16}H^{4}NO^{2}. S^{2}O^{5}$; hier ist also aus dem Indigo 1 Aeq. Wasserstoff und aus der Schwefelsäure 1 Aeq. Sauerstoff ausgetreten und beide haben sich mit einander zu Wasser verbunden. Durch doppelte Zersetzung lassen sich aus dem Kalisalze andere indigschwefelsaure Salze darstellen.

Behandelt man den Indigo aber mit einer noch größeren Menge von rauchender Schwefelsäure, so erhält man außer der Indigschwefelsäure noch eine neue Säure, die Indigunterschwefelsäure oder die Coerulinunterschwefelsäure, deren Alkalisalze viel leichter löslich sind, als die entsprechenden indigschwefelsauren Salze. Ihre Zusammensetzung ist noch nicht bestimmt.

Indigweiß.

§ 1641. Läßt man Reduktionsmittel passend auf Indigo wirken, so nimmt dieser 1 Aeq. freigewordenen Wasserstoff auf und verwandelt sich dabei in eine weiße Substanz, Indigweiß oder farbloser Indigo genannt. In Berührung mit der Luft geht das Indigweiß sehr rasch wieder in Indigblau über. Es wird in folgender Weise dargestellt: Man bringt in ein Faß, welches 1 Hectoliter faßt, ½ Kil. zerriebenen käuflichen Indigo, 1 Kil. schwefelsaures Eisenoxydul und 1½ Kil. Kalk, darauf wird das Faß mit lauwarmem Wasser gefüllt, häufig tüchtig umgeschüttelt und dann lufdicht verschlossen. Nach 2 Tagen wird die geklärte Flüssigkeit mit einem Heber abgenommen und in große mit Kohlensäuregas gefüllte Flaschen gebracht, in die man zuvor eine genügende Menge von Essigsäure oder Chlorwasserstoffsäure, mit Schwefelsäure versetzt, gebracht hat, so daß der Kalk der Lösung davon gesättigt wird.

Durch die Wirkung der Säure trübt sich die Lösung sogleich und es fällt ein grauweißer Niederschlag, der möglichst

rasch abfiltrirt und ausgewaschen werden muß; um seine Oxydation durch den Sauerstoff der Luft zu verhüten, wird zum Auswaschen frisch ausgekochtes Wasser angewandt, was zuerst noch mit etwas schwefliger Säure versetzt wird. Man trocknet ihn dann durch Pressen zwischen Fließpapier und Trocknen unter der Luftpumpe.

Das so erhaltene Indigweiß ist schwierig vor aller Absorption von Sauerstoff an der Luft zu schützen; man bewahrt es in Flaschen auf, die mit Kohlensäure gefüllt sind. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether, ohne Wirkung auf Lakmus. Beim Erhitzen wird es zersetzt. An der Luft färbt es sich rasch blau. Mit schwachen Säuren geht es direkt keine Verbindungen ein; wenn man aber Indigschwefelsäure durch Schwefelwasserstoffgas reducirt, so erhält man eine farblose Lösung, die hauptsächlich eine Verbindung von farblosem Indigo mit Schwefelsäure enthält. In rauchender Schwefelsäure löst sich das Indigweiß mit schöner Purpurfarbe; durch Oxydationsmittel wird es augenblicklich in Indigblau verwandelt. Mit den Alkalien, Ammoniak, Kalk, Baryt, Magnesia giebt das Indigweiß gelbe Lösungen, die an der Luft rasch blau werden. Mit den übrigen Metalloxyden liefert es durch doppelte Zersetzung unlösliche Verbindungen. Die Zusammensetzung des Indigweiß entspricht der Formel $C^{16}H^{6}NO^{2}$, es unterscheidet sich danach vom Indigblau nur dadurch, daß es 1 Aeq. Wasserstoff mehr als Letzteres enthält.

Produkte der Einwirkung von Salpetersäure auf den Indigo.

§ 1642. Ein Produkt der Wirkung von Salpetersäure auf Indigo ist das durch seine zahlreichen Zersetzungsprodukte merkwürdige Isatin, $C^{16}H^{5}NO^{4}$. Um es zu erhalten zerreibt man 1 Kil. käuflichen Indigo mit Wasser zum dünnen Brei an, erhitzt diesen in einer Porzellanschaale und setzt unter beständigem Umrühren nach und nach 6—700 Gr. Salpetersäure hinzu. Die braune Lösung, die hauptsächlich Isatin

nebst einigen andern noch nicht untersuchten Stoffen enthält, wird mit viel Wasser zum Kochen erhitzt und rasch siedendheiß filtrirt. Das Isatin setzt sich beim Erkalten in warzenförmigen röthlichen Krystallen ab. Der ungelöst gebliebene beträchtliche Absatz wird mit der Mutterlauge von der ersten Krystallisation des Isatins gekocht, und dies wiederholt, so lange sich noch bei wiederholtem Kochen Isatin abscheidet.

Auch durch Kochen des Indigo's mit Schwefelsäure und saurem chromsauren Kali, in 20—30 Th. Wasser gelöst, erhält man Isatin.

Isatin ist in kaltem Wasser wenig löslich, aber viel mehr in kochendem Wasser uud noch leichter in kochendem Alkohol. Seine Auflösungen reagiren neutral. Beim Erhitzen schmizt es zuerst und entwickelt dann Dämpfe von unzersetztem Isatin; das meiste wird aber dabei unter Verkohlung zersetzt. Concentrirte Salpetersäure löst das Isatin in der Kälte leicht auf; es bildet sich eine rothbraune Flüssigkeit, die unzersetztes Isatin enthält; wird diese Lösung aber zum Kochen erhitzt, so tritt eine stürmische Zersetzung ein, und man findet in der Lösung Oxalsäure.

Von Chlorgas wird das Isatin leicht angegriffen; wenn das Isatin in Wasser zertheilt mit Chlorgas behandelt wird, so bildet sich zuerst Monochlorisatin $C^{16}H^{4}ClNO^{4}$, und bei längerer Wirkung des Chlors Bichlorisatin $C^{16}H^{3}Cl^{2}NO^{4}$. Auch aus dem Indigo entstehen dieselben Stoffe, wenn man ihn mit Chlor behandelt. Das Monochlorisatin unterscheidet sich vom Bichlorisatin durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser und Alkohol. Isatin und Indigo geben beim Schmelzen mit Kalihydrat unter Entwickelung von Wasserstoffgas Anilin (§ 1484). Unter denselben Verhältnissen liefert das Monochlorisatin Monochloranilin und das Bichlorisatin Bichloranilin.

Wenn man Isatin mit einer concentrirten Kalilösung übergießt; so erhält man anfangs eine violette Lösung; erhitzt man die mit Wasser verdünnte Lösung zum Kochen, so erhält man beim Verdunsten Krystalle von isatinsaurem Kali $KO.C^{16}H^{6}NO^{5}$;

das Isatin hat also in diesem Falle die Elemente von 1 Aeq. Wasser aufgenommeu.

Die verschiedenen Produkte von der Einwirkung des Ammoniaks auf Isatin und Isatinsäure müssen wir übergehen.

Unter dem Einflusse von Reduktionsmitteln wird das Isatin in Isathyd $C^{16}H^{6}NO^{4}$ verwandelt, auf ganz analoge Weise wie sich Indigblau in Indigweiß verwandelt. Eine heiße alkoholische Lösung von Isatin wird mit Ammoniumsulfhydrat versetzt längere Zeit stehen gelassen. Nach mehreren Tagen zeigt sich ein Absatz von Schwefel gemengt mit mehreren blättrigen Krystallen von Isathyd. Diese Krystalle sind farblos oder etwas grau; unlöslich in Wasser, in heißem Alkohol leicht löslich. Beim Erhitzen zersetzen sie sich. Monochlorisatin und Bichlorisatin ebenso behandelt, wie das Isatin, liefern Monochlorisathyd $C^{16}H^{5}ClNO^{4}$ Bichlorisathyd $C^{16}H^{4}Cl^{2}NO^{4}$.

Wendet man statt des Ammoniumsulfhydrates Schwefelwasserstoff an, so nimmt das Isatin nicht blos 1 Aeq. Wasserstoff auf, sondern es werden auch 2 Aeq. austretender Sauerstoff gegen 2 Aeq. eintretenden Schwefel ausgetauscht; so erhält man eine neue Substanz, das Bisulfisathyd $C^{16}H^{6}NO^{2}S^{2}$; wird dieses mit einer alkoholischen Kalilauge behandelt, so erhält man eine rothe Lösung, aus der sich farblose Krystalle von Sulfisathyd $C^{16}H^{6}NO^{3}S$ absetzen.

Erhitzt man aber das Bisulfisathyd mit sehr concentrirter Kalilösung, so verliert es 2 Aeq. Schwefel und man erhält eine rosenrothe Lösung einer eben so gefärbten Substanz, des Indins, welches nach der Analyse dieselbe Zusammensetzung $C^{16}H^{6}NO^{2}$ wie das Indigweiß besitzt.

Die Wirkung der Pflanzen auf die Luft.

§ 1643. Wenn auch der ganze Verlauf des Ernährungsprozesses der Pflanzen noch keineswegs vollständig bekannt ist, so erleidet doch die Thatsache keinen Zweifel, daß den Pflanzen

hauptsächlich aus der Atmosphäre das zu ihrem Wachsthum erforderliche Material geliefert wird.

Die Saamen der Pflanzen lassen sich meistens, wenn sie geschützt vor Verderbniß von außen in passender Trockenheit und Temperatur aufbewahrt werden, beliebig lange unverändert erhalten, kann aber die nöthige Feuchtigkeit bei mäßiger Temperatur znm Saamen gelangen, so quillt er auf, die Würzelchen dringen auf einer Seite hervor und versenken sich in die Erde; der junge Keim tritt auf der andern Seite aus dem Saamen heraus und strebt in die Luft empor. Diese ersten Bildungen erfolgen auf Kosten des mehligen Inhaltes im Saamen; in diesem bildet sich nämlich eine stickstoffhaltige Substanz, die man bei den Saamen der Getreidearten Diastase nennt, welche die Fähigkeit besitzt, Stärkemehl rasch in Dextrin und endlich in Zucker zu verwandeln, also in lösliche Stoffe, die sich unter dem Einflusse noch unbekannter Wirkungen von Neuem organisiren und sich in Cellulose verwandeln, um zur Bildung des ersten Zellgewebes im Keim und in den Würzelchen zu dienen. Während dieser ersten Entwickelungsperiode des Pflanzenlebens entwickelt sich Kohlensäuregas; die Gegenwart des Sauerstoffs scheint nothwendig dazu erfordert zu werden, denn in einer sauerstofffreien Atmosphäre erfolgt das Keimen nicht. Der Theil des Saamens, welcher seinen nährenden Inhalt der jungen Pflanze darbot, die Cotyledonen haben dann ihre Festigkeit verloren und verwelken.

Wenn der Keim bis zur freien Luft emporgedrungen ist, so färbt er sich grün und entwickelt die ersten Blätter. Die Ernährung wird nun eine ganz andere und das junge Pflänzchen entnimmt hauptsächlich der Atmosphäre die zu seinem Wachsthum nöthigen Stoffe; seine grünen Theile, vorzüglich die Blätter, absorbiren unter dem Einflusse des Sonnenlichtes die Kohlensäure der Luft, assimiliren den Kohlenstoff und geben den Sauerstoff der Luft zurück; außerdem nehmen sie etwas Stickgas auf, welches sie zur Bildung der für sie wesentlichen stickstoffhaltigen Stoffe verwenden. Für den Wasserstoff finden wir in dem Wasserdampf der Luft, wie in der Feuchtig-

keit des Bodens eine genügende Quelle. Das meiste aufgenommene Wasser bleibt als solches in der Pflanze, um den Saft zu bilden, der die Bestimmung hat, die Nahrungsstoffe, welche irgendwo in der Pflanze, durch noch unbekannte Processe löslich geworden sind, in Kreislauf zu setzen. Ein anderer Theil des Wassers wird höchst wahrscheinlich in der Pflanze unter dem Einflusse vegetativer Bildungskräfte zersetzt in Wasserstoff, der assimilirt wird, und in Sauerstoff, der sich mit dem bei der mehr oder minder vollständigen Zersetzung der Kohlensäure freigewordnen entwickelt.

§ 1644. Wir haben bei dieser Theorie dem Boden keine andere Beziehung zur Pflanze zugeschrieben, als daß er der Pflanze zur festen Grundlage dient, woraus etwa noch die Wurzeln das meiste Wasser aufsaugen können, dessen sie zur Bildung des Wassers bedürfen. Indessen beweist die Erfahrung daß sich der Boden hiebei nicht so passiv verhält.

Man weiß, daß der Boden, sobald er keine verwesende organische Substanzen mehr enthält, seine Fruchtbarkeit verloren hat. Wenige Pflanzen können sich dann nur kümmerlich auf ihm entwickeln. Erst wenn dem Boden organische und vorzüglich animalische Stoffe, sogenannter Dünger, wiedergegeben werden, erlangt er seine Fruchtbarkeit wieder. Der Dünger bietet den Wurzeln der Pflanzen organische und vorzüglich stickstoffhaltige Stoffe dar, die von der Pflanze assimilirt werden; außerdem bietet er den Pflanzen aber auch unorganische Stoffe dar, theils erst durch die Vorgänge im Boden in Auflösung versetzt. Diese unorganischen Stoffe, die sich in der Pflanzenasche wieder finden, bedarf die Pflanze zu ihrem Gedeihen; da wo diese Stoffe im Boden fehlen oder in ungenügender Menge vorhanden sind, verkümmern die Pflanzen und scheinen dann nicht das mineralische Gerüst bilden zu können, was für einige unter ihnen nöthig ist.

§ 1645. Zur Stütze dieser Theorie mögen folgende Erfahrungen mitgetheilt werden:

Die Absorption der Kohlensäure und die Entwickelung von Sauerstoffgas durch grüne Pflanzentheile läßt sich sehr

einfach so nachweisen: Man füllt eine Glasglocke zum Theil mit Wasser, zum Theil mit Kohlensäure und grünen saftigen Blättern. Wenn das Ganze eine Zeit lang der Sonne ausgesetzt ist, so ist die Kohlensäure verschwunden und über dem Wasser findet man ein etwas kleineres Volum von Sauerstoffgas. Da in 1 Vol. Kohlensäuregas auch 1 Vol. Sauerstoff enthalten ist, so ergiebt dieser Versuch, daß nicht aller Sauerstoff der aufgenommenen Kohlensäure frei abgeschieden wird. Höchst wahrscheinlich wird die Kohlensäure von den Pflanzen nur zum Theil zersetzt, etwa zu Kohlenoxyd reducirt, welches in organische Verbindungen eintritt, und das übrige Sauerstoffgas aus zersetztem Wasser entwickelt. Stellt man einen Baumzweig unter eine Glasglocke in die Sonne und leitet man langsam ein Luftgemenge, aus atmosphärischer Luft und Kohlensäuregas in bekanntem Verhältniß gebildet, durch die Glocke über den Zweig, so zeigt sich leicht, daß die aus der Glocke wieder austretende Luft fast ganz frei von Kohlensäure geworden ist, dagegen um so reicher an Sauerstoff.

Diese Zersetzung der Kohlensäure durch die Blätter erfolgt aber nur unter dem Einflusse des direkten Sonnenlichtes und schwächer im zerstreuten Tageslichte; dagegen tritt in der Dunkelheit und bei künstlicher Beleuchtung ein umgekehrter Proceß ein. Die Erfahrung lehrt, daß unter diesen letzteren Umständen Sauerstoff absorbirt und Kohlensäure entwickelt wird. Vergleicht man aber den Effekt dieser beiden entgegengesetzten Vorgänge bei Tage und bei Nacht, so zu sagen, nach der Masse ihres Umsatzes, so zeigt sich, daß die Menge der am Tage absorbirten Kohlensäure und des gleichzeitig entwickelten Sauerstoffs viel größer ist, als die Menge der bei Nacht entwickelten Kohlensäure uud des gleichzeitig absorbirten Sauerstoffs: als Resultat beider Wirkungen ergiebt sich also eine Absorption von Kohlensäure und eine Entwickelung von Sauerstoffgas. Die Pflanzentheile, welche kein grünes Parenchym besitzen, vorzüglich die Wurzeln, verhalten sich in der atmosphärischen Luft, selbst bei Einwirkung des Sonnenlichtes, wie grüne Pflanzentheile in der Dunkelheit: sie absorbiren Sauerstoff und ent-

wickeln Kohlensäuregas. Diese Absorption von Sauerstoffgas scheint für die Wurzeln ein wesentliches Bedürfniß zu sein; denn wenn sich die Wurzel einer Pflanze in einer Atmosphäre befindet, die kein freies Sauerstoffgas enthält, so stirbt die Pflanze bald ab.

Folgender Versuch läßt deutlich erkennen, daß die Pflanze auf Kosten der atmosphärischen Luft sich ernährt und wächst. Man säet ein bekanntes Gewicht von Saamen in Ziegelsteinmehl oder Quarzsand, die vorher stark ausgeglüht und gut ausgewaschen werden. Dieser künstliche Boden wird unter eine Glocke gebracht, die so eingerichett ist, daß man den Boden leicht auf dem geeigneten Feuchtigkeitszustande erhalten und das Sonnenlicht mäßigen kann; durch diese Glocke läßt man langsam einen Strom von Luft hindurch gehen, der man zur Beförderung der Entwickelung des Pflänzchens 1—2 % Kohlensäuregas zugesetzt hat. Die Saamen keimen bald, die Pflanzen entwickeln sich, durchlaufen die verschiedenen Phasen des Pflanzenlebens, nehmen aber doch nie eine so kräftige Entwickelung, wie in einem fruchtbaren Boden. Sie werden nun herausgenommen und man bestimmt auf analytischem Wege die Menge von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, die sie enthalten. Aus dem unangreifbaren Boden hat die Pflanze an jenen Elementen nichts aufnehmen können; hätte die Pflanze also keinen Kohlenstoff und keinen Stickstoff aus der Luft aufgenommen, so dürfte sie von diesen beiden Stoffen nicht mehr enthalten, als sie schon im Saamen erhielt. Man kann leicht durch die Analyse des Saamens bestimmen, wieviel Kohlenstoff und Stickstoff der gesäete Saamen enthalten haben muß. Die Vergleichung der Menge des im Saamen enthaltenen Kohlenstoffs und Stickstoffs mit der Menge dieser beiden Stoffe in der entwickelten Pflanze zeigt, daß die letztere viel beträchtlicher ist: man muß danach schließen, daß die Pflanze Kohlenstoff und Stickstoff aus der Atmosphäre aufgenommen hat.

§ 1646. Wir haben früher (§ 95) gesehen, daß der Gehalt der Luft an Kohlensäure 4—6 Zehntausendtel beträgt; diese scheinbar geringe Menge ist ganz genügend, um den Kohlen-

stoff zu liefern, der sich in den die Erde bedeckenden Pflanzen anhäuft. Wenn die Lebensthätigkeit der vegetabilischen Organismen nun eine Abnahme dieser Kohlensäuremenge in der Luft bewirkt, so wird dagegen durch die Respiration der Thiere und die Verwesung von Pflanzentheilen, durch chemische Processe im Innern unserer Erde und durch die Verbrennung kohlenstoffhaltiger Substanzen der Atmosphäre stets neue Kohlensäure geliefert. Die scheinbar geringe Menge von Kohlensäure in der Luft ergiebt sich, wenn wir das bedeutende Volum unserer Atmosphöre in Berechnung ziehen, doch so bedeutend, daß die Menge des in der Luft enthaltenen Kohlenstoffs diejenige Masse dieses Stoffes, welche in der gesammten Pflanzenwelt enthalten ist, weit übersteigt. Die beständige Bewegung des Luftoceans bewirkt stets eine rasche ununterbrochene Mischung seiner einzelnen Theile und sollte eine Pflanze die sie umgebende Luft an Kohlensäure erschöpft haben, so wird ihr durch die beständige Bewegung und Durchdringung der verschiedenen Theile stets neue Nahrung dargeboten werden.

Thierchemie.

§ 1647. Die Produkte des Stoffwechsels im animalischen Organismus bleiben uns jetzt noch zu betrachten übrig.

Jeder lebende Organismus läßt sich wie ein Heerd äußerst zahlreicher chemischer Processe betrachten, die meistens sehr verwickelt und noch wenig erkannt sind, und theilweise zwischen den Stoffen Statt finden, die bereits organisirte Bestandtheile des Organismus geworden sind, theilweise zwischen den von außen frisch aufgenommenen Nahrungsmitteln, theils aber zwischen bisherigen Körperbestandtheilen und den von außen aufgenommenen Stoffen. Bei dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse läßt sich nicht entscheiden, ob alle diese Vorgänge ausschließlich als die Wirkungen eben solcher Kräfte zu betrachten sind,

wie diejenigen, als deren Wirkungen wir die von uns künstlich bewirkten Verbindungen und Zersetzungen außerhalb der Sphäre eines belebten Organismus ansehen, oder ob noch eine besondere Ursache, deren Wesen wir nicht kennen und deren Begriff wir deßhalb nicht definiren können, die man das Leben nennt, mit besondern Kräften auf die Resultate des Stoffwechsels in den belebten Organismen einwirkt.*) Selbst wenn es uns gelingen sollte, allein mit Hülfe der gewöhnlichen chemischen Kräfte alle die chemischen Modificationen im animalischen Stoffwechsel zu erklären, so würde man sich doch noch immer genöthigt sehen, die Existenz ganz besonderer, so zu sagen, intelligenter Wirkungen zuzugeben, um die höchst mannichfaltigen und doch so scharf bestimmten Formen zu erklären, welche die feste Substanz annimmt, um die verschiedenen Organe zu bilden; Formen, die so höchst abweichend sind von denen, welche die Substanz außerhalb des Organismus unter dem Einflusse der einfachen Molecularanziehung annimmt. Eine und dieselbe Substanz kann unter dem Einflusse der Lebenskraft die verschiedensten organischen Formen und Aggregatzustände annehmen, wodurch die Substanz scheinbar so verschiedene Eigenschaften annehmen kann, daß man glauben sollte, es wären lauter wirklich verschiedene Substanzen. Die Wanderung der Stoffe im Stoffwechsel wird von meistens sehr schwer zu erklärenden Mechanismen bestimmt, die instinktartig wirken und die Stoffe allmählig in die Gefäße führen, wo sie weiter verarbeitet werden, um den besonderen Zwecken zu entsprechen, für die sie im Organismus bestimmt sind.

Das Studium der Veränderungen, welche die Substanz im Stoffwechsel der vegetabilischen und animalischen Organis-

*) Wir gebrauchen hier das Wort „Kräfte", weil es in diesem Falle allgemein gebraucht wird; wir dürfen aber nicht aus dem Auge verlieren, daß es hier keineswegs der Definition entspricht, welche die Mechanik davon giebt. Eigentlich bezeichnet der Ausdruck „Kräfte" hier nur die noch nicht erkannte Ursache von zusammengesetzten Wirkungen, deren genaue Analyse uns bis jetzt unmöglich geblieben ist.

men erleidet, bietet aus jenen Gründen natürlich viel größere Schwierigkeiten dar, als das Verständniß der Verbindungen und Zersetzungen, die wir in unseren Laboratorien künstlich hervorrufen. Die Stoffe, die beim organischen Stoffwechsel in Wechselwirkung treten, haben meistens eine sehr complicirte Zusammensetzung, sie sind meistens sehr leicht veränderlich und schwer durch ähnliche Charaktere, wie wir sie bei den unorganischen Stoffen benutzen, genau zu definiren. Bei jedem Schritte begegnen wir jenen räthselhaften Wirkungen, wo eine sehr geringe Menge einer gewissen Substanz von noch problematischer Beschaffenheit, ohne daß ihre chemischen Elemente an der Zersetzung Theil zu nehmen scheinen, die Zersetzung einer unverhältnißmäßig größeren Menge von einer anderen Substanz bewirkt; wir haben bereits mehrere Beispiele solcher Zersetzungserscheinungen kennen gelernt; wenn es sich aber um ihre Erklärung handelt, so sucht sich der Chemiker meistens damit zu helfen, daß er dieselbe für Contactwirkungen oder für Gährungen erklärt.

Die Schwierigkeiten dieses Studiums werden noch durch einen andern Umstand vergrößert. Die Umwandlungen der Stoffe erfolgen in den Organismen allmählig und in besonderen Organen, die man, um die Vorgänge, welche in jedem einzelnen Organe Statt finden, besonders zu erforschen, unmöglich von den lebenden Wesen trennen kann, ohne gleichzeitig die Bedingungen vollständig zu ändern, unter denen jene Vorgänge in den lebenden Organismen Statt finden. Endlich erforschen wir die chemischen Processe unserer Laboratorien in unangreifbaren Gefäßen, deren Substanz also dabei nicht mit in Betracht kommt; ganz anders verhält es sich mit den chemischen Processen in den organischen Gefäßen, deren Substanz vielfach selbst mit in den Stoffwechsel eintritt und so die Erscheinungen viel verwickelter macht.

Wir haben die Pflanzenstoffe nur außerhalb des vegetabilischen Lebens betrachtet, ohne auf die Umwandlungen einzugehen, die die Stoffe in der Pflanze selbst erleiden; wir hätten darüber nur schwankende und unsichere Angaben machen können.

Unsere Kenntnisse über die Umwandlungen der Substanzen im animalischen Stoffwechsel sind nicht genauer und wir müßten uns, um nichts Zweifelhaftes aufzustellen, eigentlich auch hier darauf beschränken, die Eigenschaften der Produkte animalischer Organismen, wenn sie dem Einflusse des Lebens entzogen sind, zu beschreiben. Hier wird aber diese Aufgabe der Chemie von viel größerer praktischer Wichtigkeit, nämlich durch die Beziehungen zu den medicinischen Wissenschaften, für die die Kenntniß der chemischen Processe im gesunden, wie im kranken menschlichen Körper von höchster Wichtigkeit ist, theils weil sie der Diagnostik schätzenswerthe Hülfe darbietet, theils weil sie zur Auffindung der passenden Behandlung in den verschiedenen pathologischen Fällen führen kann.

Wir werden also die am besten bekannten und wichtigsten Bestandtheile der Animalien nach ihren Eigenschaften beschreiben, die wir an ihnen wahrnehmen, wenn sie sich nicht mehr unter dem Einflusse des Lebens befinden; wir wollen dann eine Darstellung von demjenigen zu geben versuchen, was jetzt in Betreff des animalischen Stoffwechsels am allgemeinsten angenommen wird.

Feste Bestandtheile animalischer Organismen.

§ 1648. Wir wollen zuerst die festen Stoffe betrachten, welche die verschiedenen Organe bilden und so zu sagen das Laboratorium und die Apparate für die großen chemischen Erscheinungen des Lebens bilden; unter diesen wollen wir unterscheiden: die Knochen und Zähne, die Knorpel, die Hornsubstanz, die Oberhaut und die verschiedenen Membranen, die Muskeln, die Fette und die Hirnsubstanz.

§ 1649. **Die Knochen.** — Die Knochen bilden das Gerüst oder das sogenannte Skelett der Wirbelthiere. Sie bestehen aus einer organischen Substanz, dem Knorpel, und aus erdigen Substanzen, vorzüglich aus kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk, die bei den Säugethieren gegen ⅔ vom Gewicht der Knochen betragen. Die Knochen sind an ihrer

äußeren Oberfläche mit der Beinhaut umkleidet, welche die äußeren Blutgefäße enthält, die im Knochen verlaufen und die zur Bildung der Knochen erforderlichen Stoffe zuführen. Im Innern sind die Knochen mit der Markhaut bekleidet, die ebenfalls Blutgefäße aufnimmt.

Läßt man einen Knochen längere Zeit in verdünnter Salzsäure stehen, so werden seine Erdsalze aufgelöst und es bleibt nur der Knorpel ungelöst in Form des Knochens zurück, aber sehr elastisch und durchscheinend. Man stellt den Knochen zu diesem Zwecke wiederholt in frische verdünnte Salzsäure und wäscht den Kuorpel endlich mit reinem Wasser vollständig aus. Beim Trocknen verliert dieser Knochenknorpel das Durchscheinende und Biegsame, indem er trübe weiß und brüchig wird. Mittelst Aether läßt sich demselben etwas Fett entziehen.

In kaltem Wasser ist die Knorpelsubstanz unlöslich, durch langes Kochen mit Wasser wird sie aber vollständig gelöst und in Leim verwandelt. Wir wollen hier die mittlere Zusammensetzung der Knochen des erwachsenen Menschen und des Ochsen im gesunden Zustande geben:

	Knochen des Menschen.	Knochen des Ochsen.
Organische Substanz	33,30	33,30
Basisch phosphorsaurer Kalk mit etwas Fluorcalcinm	53,04	57,35
Kohlensaurer Kalk	11,30	3,85
Phosphorsaure Magnesia . . .	1,16	2,05
Natron und Chlornatrium . .	1,20	3,45
	100,00	100,00

Aehnliche Zusammensetzung haben die Knochen der übrigen Säugethiere und die der Vögel. Bei den Fischen schwankt das Verhältniß zwischen der organischen und der unorganischen Substanz so beträchtlich, daß sich die Fische danach eintheilen lassen in Knochenfische, mit kalkreichen Knochen, und in Knorpelfische, deren Knochen sehr arm an Kalksalzen sind. Bei allen Fischen steigt der Gehalt der Knochen an Knorpel höher als bei irgend welchen anderen Wirbelthieren; daher sind sie auch viel biegsamer.

§ 1650. **Die Zähne.** — Bei den Säugethieren nähert sich die Zusammensetzung der Zähne der der Knochen, wie folgende Analysen zeigen mögen:

	vom Menschen. Zahn	vom Ochsen. Zahn
Knorpelsubstanz	28,0	31,0
Phosphorsaurer Kalk mit Fluorcalcium	64,3	63,1
Kohlensaurer Kalk	5,3	1,4
Phosphorsaure Magnesia	1,0	2,1
Natron mit etwas Chlornatrium . .	1,4	2,4
	100,0	100,0

Der aus dem Zahnfleisch hervorragende Theil der Zähne ist mit einem weißen sehr harten Schmelz bedeckt, und besteht fast ganz aus phosphorsaurem Kalk, kohlensaurem Kalk und etwas Fluorcalcium. (Berzelius fand im Zahnknochen eines Menschen 2,1%, im Schmelze 3,2% Fluorcalcium, im Zahnknochen eines Rindes 5,69%, im Schmelze 4% Fluorcalcium. B.) Man hat nämlich im Zahn des Menschen gegen 90,0% phosphorsauren Kalk nebst phosphorsaurer Magnesia und 8,0% kohlensauren Kalk gefunden.

§ 1651. **Die Knorpel.** — Zu den Knorpeln rechnet man im Allgemeinen die elastischen fast trockenen Gewebe, die nur einige Procente an Erdsalzen enthalten und sehr verbreitet im animalischen Körper auftreten; bald dient der Knorpel um zwei gegenüberstehende Knochenenden zusammenzuhalten, so daß sie sich gehörig gegen einander bewegen können, bald bilden sie, wie z. B. die Rippen, Fortsätze an den Knochenenden, welche dann die nothwendige Elasticität besitzen für die besonderen Functionen dieser Theile; bald bilden sie endlich die feste Substanz gewisser Organe, wie z. B. die der Nase, der Ohren, die Arterienwände, u. s. w. Die Knorpel scheinen aber keineswegs alle von gleicher chemischer Beschaffenheit zu sein; einige verhalten sich wie Knochenknorpel, insofern sie durch Kochen mit Wasser in Leim verwandelt werden; bei anderen, wie beim Nasen- und Ohrknorpel, erfolgt die Leimbildung entweder gar

nicht oder erst nach sehr langem Kochen. Charakteristisch für die Knorpel sind die eigenthümlich gebildeten Knorpelzellen.

§ 1652. **Die Hornsubstanz.** — Die Hörner, Nägel, Klauen und Hufe der Thiere bestehen aus sehr ähnlichen Substanzen, die man bisher als identisch betrachtet und im Ganzen als Hornsubstanz bezeichnet hat. Sie alle lösen sich nicht in kaltem Wasser, in kochendem Wasser erweichen sie. Die Analyse hat für ihre Zusammensetzung folgendes ergeben:

	Kuhhorn.	Büffelhorn.	Menschennägel.
Kohlenstoff . . .	50,8	51,4	51,1
Wasserstoff . . .	6,8	6,8	6,8
Sauerstoff . . .	23,5	24,4 (Sauerstoff und Schwefel)	25,2 (Sauerstoff und Schwefel)
Schwefel . . .	2,6		
Stickstoff . . .	16,3	17,4	16,9
	100,0	100,0	100,0

§ 1653. **Haare, Borsten, Federn, Schildpatt.** — Die Substanz der Haare und Borsten bei Menschen und Thieren scheint in ihrer Zusammensetzung und in ihrem Verhalten gegen Reagentien nicht wesentlich von der Hornsubstanz abzuweichen. Sie enthalten fette meist gefärbte Substanzen, denen sie wahrscheinlich ihre eigenthümliche Färbung verdanken. Die Substanz der Vogelfedern nähert sich ebenfalls sehr der Hornsubstanz; auch die Schilde der Schildkröten hat man bisher aus Hornsubstanz bestehend betrachtet. (Schildpatt ist aber nach neueren Untersuchungen jedenfalls von der Hornsubstanz zu unterscheiden. B.)

Die Fischschuppen nähern sich dagegen in ihrer Zusammensetzung den Knochen; sie enthalten 40—50% phosphorsauren Kalk, 3—10% kohlensauren Kalk und 40—55% organische mehr knorpelähnliche Substanz.

§ 1654. **Die Häute.** — In der häutigem Körperbedeckung der Thiere sind drei Haupttheile zu unterscheiden: 1) Die Unterhaut, auch Lederhaut genannt, corium; sie umkleidet direkt die Muskeln und Knochen; 2) Der Warzen-

körper*) corpus papillare, ein dünnes äußerst empfindliches Gewebe von kleinen Gefäßen und Nerven durchzogen; hier (im Malpighi'schen Netze) sind die Pigmente abgelagert, welche die besonderen Hautfarben verschiedener Menschenstämme bewirken; 3) die Oberhaut, epidermis, eine einfache sehr dünne, aber sehr dichte Haut, aus der sich in zahllosen Vertiefungen die Haarbälge mit den daraus entspringenden Haaren entwickeln; dann durchbrechen überall die Mündungen der Hautdrüsen die äußere Oberfläche der Epidermis, um theils fette Stoffe, Hauttalg oder Hautschmiere genannt, theils die Schweißflüssigkeit abzusondern.

Die im feuchten Zustande weiche und biegsame Haut wird durch Austrocknen lederartig und hart. Wird sie in eine Auflösung von Gerbstoff eingetaucht, so verbindet sie sich mit diesem, ohne sich aufzulockern und widersteht dann der Fäulniß; hierauf beruht das Gerben der Felle. Durch langes Kochen mit Wasser liefert sie endlich eine Auflösung von Leim. Die Schleimhäute erleiden bei derselben Behandlung diese Umwandlung nicht und scheinen aus Substanzen gebildet zu sein, die von der der Haut verschieden sind.

§ 1655. **Muskelfleisch.** — Das Fleisch wird von verschiedenen Organen, Muskeln genannt, gebildet; diese bestehen aus bündelförmig vereinigten Fasern, die dann vereinigt zu zahlreichen Bündeln von einer Zellgewebsscheide umschlossen werden. In diesen Zellgewebsscheiden der Muskeln verzweigen sich zahlreiche Gefäße und Nerven. Es ergiebt sich hieraus, daß das Fleisch aus sehr ungleichartigen Theilen besteht. Die Substanz der Muskelfasern hat man Fibrin genannt. Dies Fibrin

---

*) Regnault hat hier unter „2) corpus papillare" zwei Gewebetheile zusammengefaßt und von der Oberhaut und Unterhaut getrennt, nämlich: a) das corpus papillare cutis, welches meistens als die freie Oberfläche des corium und deßhalb als zu demselben gehörig betrachtet wird; b) das Malpighi'sche Schleimnetz, rete Malpighii, welches meistens als die innere jüngste Schicht der epidermis zu dieser gerechnet wird. (B.)

ist an sich farblos; seine rothe Färbung verdankt das Fleisch dem Blute, welches zahllose kleine Capillargefäße erfüllt, die in seiner ganzen Masse vertheilt sind.

Beim Trocknen hinterlassen 100 Theile Ochsenfleisch 25 Theile; nach der Einäscherung bleiben gegen 1½ Theile Salze zurück, vorzugsweise phosphorsaure Salze von Kali, Natron und Kalk, nebst sehr wenig alkalischen Chlorüren.

Kaltes Wasser löst aus sehr fein zerhacktem Ochsenfleisch ungefähr 6% auf, wovon die Hälfte aus Albumin und anderen in der Hitze gerinnenden Blutbestandtheilen besteht. Nach dem Coaguliren durch Kochen liefert die Flüssigkeit also nur 3% Rückstand, der aus löslichen alkalischen Salzen (hauptsächlich aus milchsaurem und phosphorsaurem Kali, Chlorkalium, etwas phosphorsaurer Magnesia und sehr wenig Chlornatrium), ferner aus einer krystallisirbaren stickstoffhaltigen Substanz, Kreatin (von κρέας, Fleisch genannt), und aus den Salzen einer eigenthümlichen Säure, der Inosinsäure, besteht. Zieht man das Fleisch mit kochendem Wasser aus, so werden die eiweißartigen Stoffe sogleich coagulirt; es lösen sich dieselben Stoffe, wie im kalten Wasser, aber zugleich bildet sich eine geringe Menge von Leim in der Lösung. Dabei fließt etwas Fett aus den Fettzellen aus und sammelt sich flüssig auf der Oberfläche.

Läßt man Muskelfleisch mit verdünnter Schwefelsäure sieden, so entsteht Leucin (§ 1278).

§ 1656. Fibrin. — Da das Fibrin im Muskelfleische so innig mit anderen Substanzen durchsetzt ist, die sich gegen chemische Agentien sehr ähnlich verhalten, so ist die Abscheidung des reinen Fibrins aus dem Muskelfleisch wohl kaum für chemische Zwecke möglich.

Man hat denselben Namen, Fibrin, auch der Substanz beigelegt, die im Blute gelöst ist, so lange dasselbe im lebenden Körper circulirt, aber bald, nachdem das Blut aus dem lebenden Körper entfernt ist, im geronnenen Zustande abgeschieden wird, ohne daß aber die Identität des Muskelfibrins und des Blutfibrins hinlänglich bewiesen wäre. (B.)

Um das Blutfibrin zu erhalten, peitscht man frisch gelassenes Blut mit einer Ruthe, wo sich dann das Fibrin in langen farblosen Fäden an die Ruthe anhängt. Man wäscht es mit vielem Wasser, um es von den übrigen löslichen und unlöslichen Blutstoffen zu befreien, und reinigt es nach dem Trocknen mittelst Alkohol und Aether von Fett. Es wird dann nochmals mit sehr verdünnter Salzsäure und zuletzt mit Wasser ausgewaschen.

Dies Blutfibrin ist geruchlos und geschmacklos; in Wasser ganz unlöslich, ebenso in Aether und Alkohol; nach dem Trocknen ist es hornartig. So gereinigt hinterläßt es 2—3% Asche, meistens Kalk und Magnesia an Phosphorsäure gebunden. Bei langem Kochen mit Wasser wird es verändert und dann theilweise aufgelöst. Mit Wasser und Luft in Berührung geht es rasch in Fäulniß über; in Alkohol erhält es sich unverändert. Säuren verwandeln es in eine gelatinöse in sauren Flüssigkeiten unlösliche, aber in reinem Wasser lösliche Masse. In alkalischen selbst sehr verdünnten Lösungen ist es leicht löslich. Sättigt man diese Lösungen mit einer Säure, so entsteht ein Niederschlag, der aber kein unverändertes ursprüngliches Fibrin mehr ist.

Für das wie oben gereinigte Blutfibrin haben die Analysen folgende Elementarzusammensetzung (nach Abrechnung der Asche) ergeben (B.):

Kohlenstoff	52,7
Wasserstoff	6,9
Stickstoff	15,6
Sauerstoff	23,3
Schwefel	1,2
Phosphor	0,3
	100,0.

§ 1657. Die eiweißartigen Substanzen sind bereits früher (§ 1279) bei den erwähnten eiweißartigen Stoffen des Pflanzenreichs beschrieben. Man nimmt vielfach an, daß diese Substanzen in beiden organischen Reichen von gleicher Natur vorkommen, obgleich diese Identität noch nicht bewiesen ist.

§ 1658. Kreatin, $C^8H^9N^3O^4$. — Zur Darstellung des Kreatins zieht man sehr fein zerhacktes Fleisch mit seinem gleichen Gewichte von kaltem Wasser aus; die fleißig durchgeknetete Masse wird in einem leinenen Sacke ausgepreßt und mit der ausgepreßten Flüssigkeit eine neue Portion Fleisch ausgezogen. Der Auszug wird dann auf dem Wasserbade zum Coaguliren des Eiweiß auf 100° erhitzt, darauf filtrirt und von den stets sich bildenden Absätzen geschieden. Wenn die Flüssigkeit bis auf ⅕ ihres Volums concentrirt ist, so scheidet man durch Barytwasser die Phosphorsäure und Schwefelsäure ab. Die wieder filtrirte Flüssigkeit wird auf ⅒ ihres ursprünglichen Volumens verdampft und dann der freiwilligen Verdunstung an einem warmen Orte überlassen; das Kreatin scheidet sich in nadelförmigen Krystallen ab, die man mit kaltem Wasser und Alkohol wäscht, und endlich durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser rein erhält.

Mageres Fleisch eignet sich zur Darstellung des Kreatins am besten; magere Hühner und Marder lieferten die reichlichste Ausbeute, aber auch das Fleisch von Seefischen, vorzüglich Kabeljau, Gadus Morhua, eignet sich sehr gut dazu. (Den Gehalt an Kreatin im Fleisch fand Liebig: bei einem alten mageren Pferde 0,07%, bei mageren Hühnern 0,3%, Ochsenfleisch 0,07%; ferner fand Gregory: im Ochsenherzen 0,14, im Fleisch des Kabeljau 0,09—0,17%, im Fleisch der Tauben 0,08; Schloßberger erhielt aus Menschenfleisch 0,07%. B.)

Das Kreatin ist eine indifferente, farblose und geruchlose Substanz, die 75 Th. kaltes, aber viel weniger kochendes Wasser zur Lösung fordert; aus der heiß gesättigten wässrigen Lösung schießt es in prismatischen Krystallen an, die beim Trocknen bei 100° 18% Wasser verlieren. Es löst sich in 90 Th. absolutem Alkohol. Das krystallisirte Kreatin entspricht der Formel $C^8H^9N^3O^4 + 2HO$.

Von verdünnten Säuren wird das Kreatin nicht verändert, concentrirte Säuren entziehen ihm aber 4 Aeq. Wasser und verwandeln es in eine wirkliche organische Basis, Krea=

tinin $C^8H^7N^3O^2$, welches stark alkalisch reagirt und mit Säuren krystallisirbare Salze liefert.

Auch von verdünnten alkalischen Lösungen wird das Kreatin unverändert aufgelöst; concentrirte alkalische Laugen zersetzen es aber; dabei entweicht Ammoniak, das Alkali bindet Kohlensäure und es entsteht eine neue organische Basis, das Sarkosin $C^6H^7NO^4$. Um das Sarkosin darzustellen, zersetzt man das Kreatin gewöhnlich durch Kochen mit gesättigtem Barytwasser. Folgende Gleichung drückt die dabei stattfindende Zersetzung aus:

$$C^8H^{11}N^3O^6+2(BaO.HO)=C^6H^7NO^4+2NH^3+2(BaO.CO^2).$$

Das Sarkosin krystallisirt in geraden rhombischen Prismen; gegen Pflanzenfarben verhält es sich indifferent, bildet aber mit den meisten Säuren krystallisirbare Salze; in Alkohol und Aether ist es unlöslich.

§ 1659. Inosinsäure, $C^{10}H^6N^2O^{10}.HO$. — Diese Säure bleibt nach dem Auskrystallisiren des Kreatins in der Mutterlauge an Kali oder Baryt gebunden zurück; diese Salze sind in Wasser sehr leicht löslich; setzt man aber Alkohol hinzu, so wird die Lösung milchig und nach einigen Tagen scheiden sich kleine gelbliche Krystalle aus von inosinsaurem Kali oder Baryt, (wenn dieser zur Darstellung des Kreatins angewandt wurde.) Dies Salz wird in siedendem Wasser gelöst, man setzt Chlorbaryum hinzu, beim Erkalten krystallisirt inosinsaurer Baryt, den man durch mehrmaliges Umkrystallisiren reinigt. Dieses Salz hat die Formel $BaO.C^{10}H^6N^2O^{10}+7HO$. Durch genaue Zersetzung desselben mit Schwefelsäure erhält man die freie Inosinsäure, die aus reiner wässriger Lösung nicht krystallisirt, erst auf Zusatz von Alkohol gelingt dies. Das inosinsaure Silberoxyd hat die Formel $AgO.C^{10}H^6N^2O^{10}$.

§ 1660. **Leimartige Stoffe.** — Wie wir oben gesehen haben, kann man die Haut, den Knochenknorpel und die eigentlichen Knorpel durch langes Kochen mit Wasser auflösen; diese Lösung erstarrt dann beim Erkalten gallertartig. Man glaubte früher, daß die aus dem obigen verschiedenen Material erhaltene Substanz von gleicher Natur wäre und nannte dies Produkt

allgemein Leim. Indessen hat es sich herausgestellt, daß hier (wenigstens) zwei verschiedene Arten von Leim zu unterscheiden sind, nämlich 1) das Glutin, der gewöhnliche oder Knochenleim, der aus Knochen (nach der Ossification), aus der Unterhaut (corium), aus den Sehnen, den serösen Häuten, aus den Darmmembranen, aus krankhaft verknöcherten permanenten Knorpeln, aus Hirschhorn, Fischknochen, Hausenblase und Kalbsfüßen erhalten wird. 2) Das Chondrin, auch Knorpelleim genannt, welches aus den eigentlichen permanenten (in gesundem Zustande nicht verknöchernden) Knorpeln, wie aus dem Rippen-, Kehlkopf- oder Gelenkknorpel, ferner aus jungen Knochen vor der Ossification entsteht.

Diese beiden Arten von Leim zeigen in ihrer Zusammensetzung, wie in ihrem Verhalten wesentliche Verschiedenheiten; nach der Elementaranalyse enthält

	Glutin:	Chondrin:
Kohlenstoff . . .	50,5	50,0
Wasserstoff . . .	6,6	6,6
Stickstoff	18,3	14,4
Sauerstoff . . .	24,5	28,6
Schwefel	0,1	0,4
	100,0	100,0.

Die Auflösungen beider Leimarten werden von Gerbsäure, Quecksilberchlorid und Chlor stark gefällt; dagegen fällen Alaun, basisches und neutrales essigsaures Bleioxyd, schwefelsaures Kupferoxyd, Eisenoxyd und Eisenoxydul, salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberoxydul nur die Lösungen des Chondrins, aber nicht die des Glutins. Kaliumeisencyanür giebt mit beiden keinen Niederschlag, wodurch sich die Auflösungen der leimartigen Stoffe leicht von den eiweißartigen Stoffen unterscheiden lassen, die dadurch gefällt werden. (B.)

Für die praktische Benutzung macht man indessen keinen Unterschied zwischen den beiden Substanzen, sie kommen beide unter den Namen: Gelatine und Leim (Tischlerleim) im Handel vor. Im reinen Zustande sind beide farblos und durchsichtig, wie der sogenannte Fischleim des Handels. Beim Erhitzen

schmilzt der Leim und erstarrt beim Erkalten zu einer sehr festen Masse. In kaltem Wasser erweicht er und quillt nur auf, ohne sich zu lösen; von siedendem Wasser wird er zu einer zähen Flüssigkeit aufgelöst, die beim Erkalten zu einer mehr oder weniger festen Gallerte gesteht. Alkohol fällt den Leim aus seiner wässrigen Lösung. Läßt man den Leim in wässriger Lösung lange kochen, so verliert er die Eigenschaft, beim Erkalten gallertartig zu erstarren.

§ 1661. Der gewöhnliche Leim wird im Großen aus Abfällen von Leder und Horn, aus Sehnen und Hufen fabricirt. Thierische Stoffe, die leicht in Fäulniß übergehen und nicht sogleich verarbeitet werden können, werden 15—20 Tage in Kalkmilch gelegt und dann an der Luft getrocknet. Sie halten sich dann ohne zu faulen und brauchen dann später nur vorher in reinem Wasser aufgeweicht zu werden, wenn sie gebraucht werden sollen.

Die zur Leimsiederei bestimmten Stoffe werden rasch mit Wasser zum Kochen erhitzt; man rührt von Zeit zu Zeit um, und kocht bis eine aus dem Kessel genommene Probe beim Erkalten erstarrt. Man läßt die heiße Lösung dann in einen zweiten Kessel ab, worin sie fast auf 100° erhalten wird, damit sie nicht zu dickflüssig wird, bevor sie die in ihr aufgeschwemmten Unreinigkeiten abgesetzt hat; nach ein paar Stunden läßt man die klare Flüssigkeit in die Formen aus Tannenholz zum Erkalten ab. Nach 15—18 Stunden ist der Leim erstarrt; nun kommen die Formen in die sehr luftigen und nicht geheizten Trockenräume; mit Hülfe eines biegsamen und nassen Messers wird der Leim von den Formwänden abgelöst, und über einem gleichförmig benetzten Tische der Leim aus der umgestürzten Form ausgeleert. Man schneidet ihn sogleich mit einem Messingdraht in dünne Platten, die auf Drahtnetzen völlig ausgetrocknet werden, wovon die Stücke die Eindrücke erhalten. Der Rückstand im Kessel kann aufs Neue ausgekocht und auf Leim benutzt werden.

§ 1662. Die Gelatine erhält man aus den Knochen nach zwei verschiedenen Methoden. Nach der ersten Methode kocht

man die Knochen mit Wasser im Papinianischen Topfe unter höherem Drucke aus. Der Leim löst sich zum großen Theil im Wasser auf; aber es bleibt doch noch soviel in den Knochen zurück, daß diese noch zur Darstellung von Beinschwarz benutzt werden können. Soll die Gelatine zur Bereitung von Speisen verwandt werden, so darf die Temperatur nicht über 106 bis 108° steigen, und es dürfen nur Ochsenknochen angewandt werden, da die aus Hammelknochen und Schweinsknochen erhaltene Gelatine einen unangenehmen Geruch und Geschmack besitzt.

Nach dem zweiten Verfahren, welches reichlichere Ausbeute an Gelatine liefert, zerquetscht man die Knochen zwischen Cylindern und läßt sie einige Zeit mit Wasser sieden, um das Fett abzuscheiden. Darauf läßt man sie 24 Stunden lang mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digeriren, wodurch die Kalksalze aufgelöst werden. Man wendet dazu Chlorwasserstoffsäure von 22° an, und zwar eben so viel an Gewicht als Knochen, aber man läßt dieselbe in mehreren Malen wirken. Die von ihren Kalksalzen befreiten Knochen werden nun mit viel Wasser ausgewaschen, bis das abfließende Wasser nicht mehr sauer ist. Dann werden sie in gußeisernen Kesseln mit Wasser gekocht; wobei aber nur soviel Wasser angewandt wird, als nöthig ist, um eine gesättigte Lösung von Gelatine zu erhalten, die beim Erkalten gesteht; man läßt das Wasser dreimal auf die Knochen wirken; bei zu langem Kochen wird nämlich die Auflösung der Gelatine verändert. Das weitere Verfahren kommt ganz mit dem bei der gewöhnlichen Leimsiederei überein.

Der Fischleim, oder die Hausenblase, wird aus der Schwimmblase verschiedener Hausen gewonnen, indem man dieselbe einfach trocknen läßt. Diese Hausenblase dient hauptsächlich zum Schönen des Weins, indessen läßt sie sich zu diesem Zwecke durch sehr reine Gelatine ersetzen, die jetzt aus Knochen bereitet wird. Die Hausenblase erweicht in kaltem Wasser, beim Kochen löst sie sich leicht auf. Gießt man ihre Lösung in eine säurehaltige Flüssigkeit, so gerinnt die Lösung in langen Fäden, welche dann wie ein Netz die in der Flüssigkeit enthaltenen Schleimtheile einschließen und abscheiden.

Der Mundleim, der zum Kleben von Papier dient, wird aus einer concentrirten mit etwas Zucker und arabischem Gummi versetzten Lösung von Gelatine erhalten; man erhitzt, um die Gelatine völlig zu lösen, zum Kochen und gießt die Flüssigkeit in kleine Formen von geöltem Papier, worin sie erstarrt.

§ 1663. Leimzucker, Glycocoll oder Glycin, $C^4H^5NO^4$. Durch Einwirkung der Schwefelsäure erleidet der Leim eine merkwürdige Zersetzung, es bildet sich nämlich dabei eine zuckersüße krystallisirbare Substanz, die sich wie eine sehr schwache Basis verhält, das Glycin (früher unpassend Leimzucker genannt). Zu seiner Darstellung läßt man 1 Th. Gelatine mit 2 Th. conc. Schwefelsäure 24 Stunden digeriren, worauf man 10 Theile Wasser zusetzt und 5 Stunden kochen läßt. Die Flüssigkeit wird mit Kreide gesättigt und zum Syrup eingedampft. Nach langem Stehen scheidet sich endlich krystallisirtes Glycin ab, was oft wohl einen Monat dauert. Auch beim Kochen des Leims mit alkalischen Laugen entsteht unter Entwickelung von Ammoniak Glycin.

Am besten erhält man reines Glycin durch Kochen der Hippursäure, (die, wie wir bald sehen werden, im Harn der Herbivoren enthalten ist,) mit ihrem 4fachen Gewichte concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Dabei spaltet sich die Hippursäure $C^{18}H^8NO^5 . HO$ in Benzoesäure $C^{14}H^5O^3 . HO$, die sich beim Erkalten der Flüssigkeit fast vollständig abscheidet und in Glycin $C^4H^5NO^4$, welches verbunden mit Chlorwasserstoffsäure in der Auflösung zurück bleibt. Man verdampft im Wasserbade zur Trockne und reinigt das Glycin durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser; es wird dann mit Ammoniak übersättigt und mit starkem Alkohol versetzt, wodurch das Glycin in kleinen Krystallen gefällt wird. Die Entstehung des Glycins aus der Hippursäure ergiebt sich nach folgender Gleichung:

$$C^{18}H^8NO^5 . HO + 2HO = C^{14}H^5O^3 . HO + C^4H^5NO^4.$$

Das Glycin ist farblos, von zuckersüßem Geschmack, aber nicht gährungsfähig; in Wasser ist es löslich, in absolutem Alkohol und in Aether unlöslich. Mit den meisten Säuren giebt es krystallisirbare Salze; gegen rothes Lakmus verhält

es sich aber indifferent. Es verbindet sich aber auch mit Kali und andern Metalloxyden.

§ 1664. Fettsubstanzen. — Wir werden hier nicht auf die Fette des Thierreiches zurückkommen, da sie identisch mit den Fetten des Pflanzenreichs und so schon früher (§ 1590 u. folg.) ausführlich beschrieben sind.

§ 1665. Hirnsubstanz. — Die Hirnsubstanz enthält im Wesentlichen:

1) Cerebrinsäure, eine phosphorhaltige feste fette Säure.

2) Oleophosphorsäure, eine ebenfalls phosphorhaltige flüssige fette Säure.

3) Cholesterin, ein bei der Galle näher zu erwähnendes besonderes Fett.

4) Stearin, Margarin und Elain in geringer Menge.

Die Cerebrinsäure ist weiß, krystallinisch körnig, leicht in Alkohol und siedendem Aether löslich; letzterer enthält nach dem Erkalten kaum noch etwas aufgelöst. In der Hitze schmilzt sie und zersetzt sich sehr leicht. Sie verbindet sich mit Basen, liefert aber keine krystallisirbaren Salze. Nach den Ergebnissen der Elementaranalyse enthält sie:

Kohlenstoff	66,7
Wasserstoff	10,6
Stickstoff	2,3
Phosphor	0,9
Sauerstoff	19,5.
	100,0.

Es läßt sich indessen nicht leicht entscheiden, ob diese Substanz wirklich als ein einfacher organischer Stoff zu betrachten ist.

Die Oleophosphorsäure ist ein gelbliches Oel, unlöslich in Wasser und in kaltem Alkohol, aber leicht löslich in Aether und in kochendem Alkohol. Sie verbindet sich mit Basen, ohne aber krystallisirbare Salze zu liefern; bei längerer Berührung mit Wasser zersetzt sie sich: Phosphorsäure löst sich im Wasser und eine ölartige Substanz, die dem Elain sehr ähnlich, vielleicht damit identisch ist, bleibt ungelöst zurück.

Die chemischen Erscheinungen bei dem Stoffwechsel in den Organen des animalischen Organismus.

§ 1666. Wir haben im Vorhergehenden die Stoffe betrachtet, welche gewissermaßen das Laboratorium und die Apparate bilden, worin der Stoffwechsel des Organismus vor sich geht; es ist indessen wohl zu beachten, daß diese Stoffe selbst nicht unbetheiligt bei diesem Stoffwechsel bleiben; sie nehmen nicht bloß unter der Einwirkung des Nervensystems die nöthigen Gestalten und Bewegungen an, um wiederum die in den Organen enthaltenen Gase oder Flüssigkeiten oder festen Stoffe in Bewegung zu setzen, sondern sie treten auch selbst mit ein in den Stoffwechsel, indem sie sich stets auflösen und neu bilden. Es mögen nun unter dem allgemeinen Namen der Ernährung die gesammten chemischen Vorgänge zusammen gefaßt werden, welche mit den Nahrungsmitteln vor sich gehen, von dem Augenblicke an, wo sie vom Munde aufgenommen werden, bis sie nach vollbrachtem Kreislauf im Körper theils gasförmig aus dem Munde wieder ausgeathmet, theils im flüssigen oder festen Zustande im Harn oder in den festen Excrementen wieder aus dem Körper ausgeschieden werden.

Die verschiedenen Erscheinungen des Stoffwechsels beim Ernährungsprocesse folgen sich und greifen in folgender Ordnung in einander:

1) Die Verdauung,
2) Die Respiration,
3) Die Circulation,
4) Die Excretionen.

§ 1667. Wir wollen jetzt, um die chemischen Vorgänge verfolgen zu können, eine kurze Darstellung von den verschiedenen Apparaten oder Organen geben, worin diese nach einander folgenden Vorgänge Statt finden, indem wir die Flüssigkeiten beschreiben, die, wenn wir auf die letzte Quelle zurückgehen, aus den verwandelten Nahrungsmitteln abstammen und

von der Physiologie als die hauptsächlichen Faktoren bei der Umsetzung der Nahrungsmittel bezeichnet werden. Um das Einzelne leicht verfolgen und das Ganze leicht übersehen zu können, haben wir in Fig. 665 eine Darstellung der verschiedenen Organe und Apparate der Circulation gegeben, in denen beim Menschen dieser Stoffwechsel Statt findet; die wirklichen Gestalten sind zwar möglichst beibehalten und wiedergegeben; es würde aber für unseren Zweck unpassend sein, die respektiven Lagenverhältnisse zwischen den einzelnen Organen der Wirklichkeit entsprechend in der Figur wieder zu geben, da sich dieselben im Körper vielfach einander umschließen und bedecken. Wir denken uns diese verschiedenen Organe unter Beibehaltung ihrer natürlichen Verbindungswege aus dem Körper herausgetrennt und auf einem Tische so ausgebreitet, daß die verschiedenen besonders zu erwähnenden Theile frei sichtbar sind.

Die Verdauung.

§ 1668. Durch die Verdauung sollen die genossenen Nahrungsmittel so verändert, zertheilt und aufgelöst werden, daß sie in die allgemeine Circulation übergehen können.

Der Verdauungsproceß zerfällt in folgende Haupttheile:

Nachdem die Speise im Munde mit den Zähnen zermalmt und mit Speichel getränkt ist, wird sie durch die Speiseröhre O in den Magen A geführt. Der Speichel wirkt hierbei nur physikalisch, indem er das Kauen und Hinabschlingen der Speisen erleichtert. Daß der Speichel aber auch chemischer Wirkungen fähig ist, sehen wir an der Stärke, die vom Speichel in Dextrin und Traubenzucker verwandelt wird. Diese letzte Wirkung dürfte aber wohl von sehr beschränkter Ausdehnung sein, weil die Speisen noch später und dann länger mit mehreren anderen Säften in Berührung kommen, welche dieselbe Umwandlung bewirken.

Die im Magen A angelangten Speisen werden dort der Wirkung eines besonderen Saftes, des **Magensaftes**, ausgesetzt, der von den Magenwänden secernirt und von besonderen

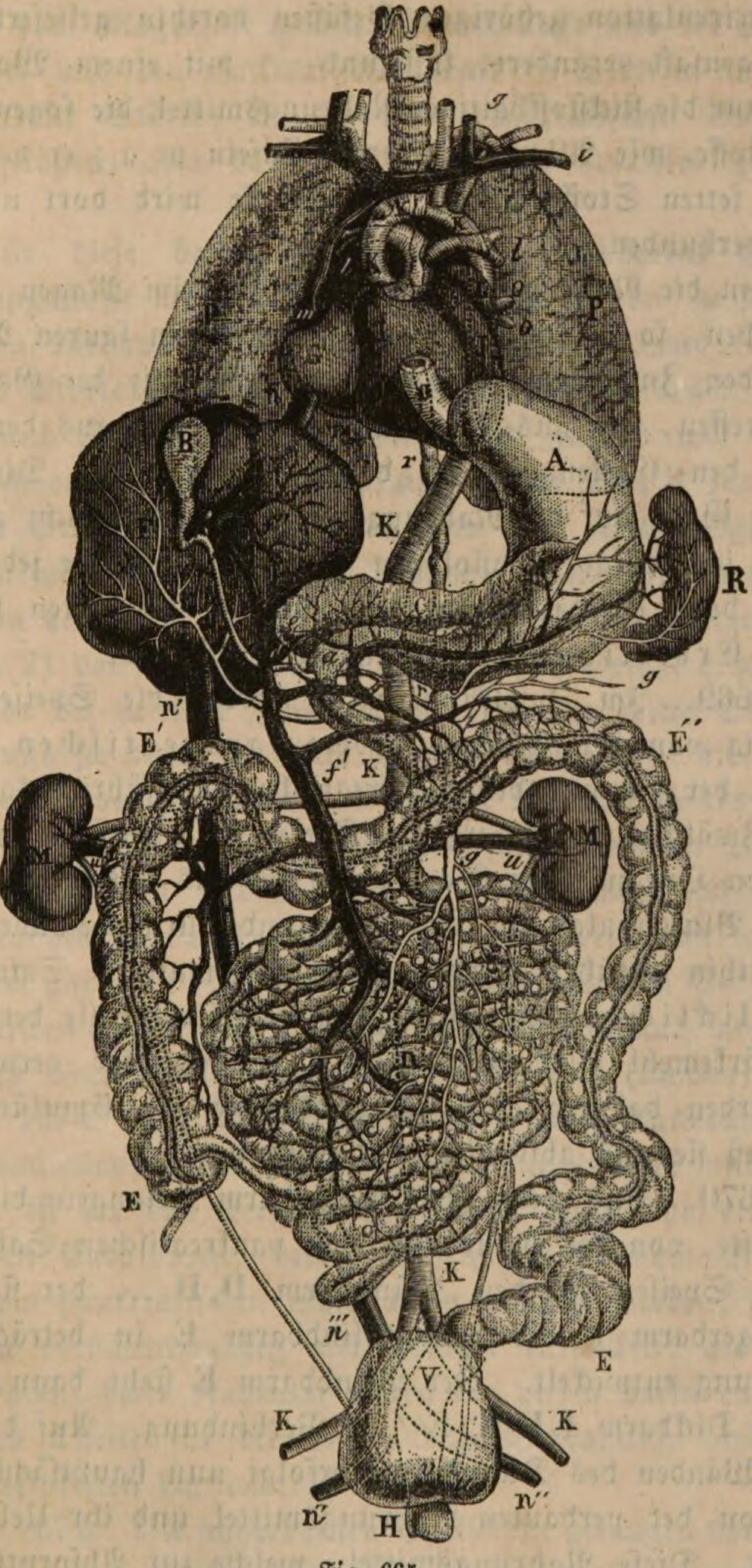


Fig. 665.

zur Blutcirculation gehörigen Gefäßen dorthin geliefert wird. Der Magensaft verändert, löst und — mit einem Worte — verdaut nur die stickstoffhaltigen Nahrungsmittel, die sogenannten Proteinstoffe, wie Albumin, Fibrin, Casein u. a.; er verändert aber die fetten Stoffe nicht, die Stärke wird dort nur mit Wasser verbunden.

Wenn die Nahrungsmittel einige Zeit im Magen A verweilt haben, so gelangen sie getränkt mit dem sauren Magensafte in den Zwölffingerdarm a, worin sie mit der Galle zusammentreffen, die aus der Gallenblase **B** und aus der Leber **F** durch den Gallengang **cd** dahin geführt wird. Die Wirkung der Galle auf die Nahrungsmittel ist noch nicht gehörig bekannt; ja, einige Physiologen sprechen der Galle jede Mitwirkung beim Verdauungsprocesse ab und betrachten sie nur als eine Excretionsflüssigkeit des Körpers.

§ 1669. Im Zwölffingerdarm werden die Speisen stets gleichzeitig von der Galle und vom pankreatischen Safte getränkt, der sich aus dem pankreatischen Ausführungsgange e in den Zwölffingerdarm ergießt. Dieser Saft entsteht in einem besonderen Organe, dem Pankreas C, aus Flüssigkeiten, die von der Blutcirculation abstammen und durch besondere Gefäße dorthin geführt werden. Der pankreatische Saft wirkt augenblicklich auf die stickstofffreien Bestandtheile der Speisen; Stärkemehl wird dadurch in Traubenzucker verwandelt, Fette werden dadurch aber so vollkommen in Emulsion zertheilt, daß sie nun absorbirt werden können.

§ 1670. Aus dem Zwölffingerdarm gelangen die vom Magensafte, von der Galle und vom pankreatischen Safte veränderten Speisen in den Dünndarm **D, D...**, der sich vom Zwölffingerdarm a bis zum Blinddarm **E** in beträchtlicher Ausdehnung entwickelt. Der Blinddarm **E** steht dann wieder mit dem Dickdarm **EE′E″E‴** in Verbindung. Auf den sehr dünnen Wänden des Dünndarms erfolgt nun hauptsächlich die Absorption der verdauten Nahrungsmittel und ihr Uebergang ins Blut. Diese Nahrungsmittel, welche zur Absorption geeignet in den Dünndarm gelangen, sind von zweierlei Art:

1) die vom Magensaft gelösten Proteinstoffe und die durch den Speichel und den pankreatischen Saft in Dextrin und Zucker verwandelte Stärke; 2) die vom pankreatischen Safte zwar nicht gelösten, aber doch höchst fein zur Emulsion zertheilten Fette.

Für diese beiden Zustände der aufnehmbar gemachten Nahrungsstoffe ist ein besonderes System von auffsaugenden Gefäßen vorhanden, die sich auf dem Dünndarm verzweigen: 1) das Pfortadersystem f f′ f‴, absorbirt die gelösten Proteinstoffe und Kohlenhydrate (Dextrin und Zucker) und führt sie mit dem venösen Blute der Därme und der Milz R zur Leber F, wo die Stoffe dieses Blutes in dem dort weit ausgebreiteten Capillarsystem eigenthümliche Veränderungen erleiden und endlich von der Leber in den rechten Vorhof G des Herzens übergehen; 2) das System der chylusführenden Gefäße g, g, g, welches nur die zu einer feinen Milch zertheilten fetten Stoffe aufsaugt und sie durch die linke Schlüsselbeinvene i i direkt, ohne durch die Leber zu gehen dem rechten Vorhofe G des Herzens zuführt. Im Dünndarm erfolgt nach stattgefundener Verdauung die Trennung der Stoffe, die vom Organismus aufgenommen und deshalb Zuwachs-Stoffe genannt werden, von denen, die entweder gar nicht oder nur unvollständig von den Verdauungsflüssigkeiten angegriffen sind und vom Organismus wieder ausgestoßen werden; diese bilden die Excremente (faeces).

§ 1671. Die Ausdehnung und relative Entwickelung des Verdauungsapparates (Magen, Zwölffingerdarm nnd Dünndarm) ist bei den verschiedenen Thierklassen sehr verschieden. Bei den Carnivoren, deren Nahrungsstoffe vom Magensafte und vom pankreatischen Safte leicht verdaut werden, sind diese Organe verhältnißmäßig viel weniger entwickelt, als bei den Herbivoren, deren Nahrung wegen der vielen darin enthaltenen holzigen Theile für die vollständige Verdauung viel größere Schwierigkeiten darbietet.

§ 1672. Die unverdauten Speisereste gelangen vom Dünndarm in den Dickdarm EE′E″E‴; hier verweilen sie mehr oder weniger lange, wobei wahrscheinlich neue Veränderungen und

besondere Absorptionen Stattfinden. Dort nimmt der Darminhalt einen unangenehmen Geruch an, dessen Ursache noch nicht bekannt ist und endlich werden die Exkremente durch den anus H entleert.

Der Blutumlauf.

§ 1673. Wir haben die Nahrungsmittel auf ihrem ganzen Wege durch den Verdauungsapparat von ihrer Aufnahme durch den Mund bis dahin verfolgt, wo der verdaute Theil in den allgemeinen Umlauf übergeht und der unverdaute vom Körper ausgestoßen wird. Wir wollen jetzt den verdauten Theil auf seinem weiteren Wege verfolgen, um zu sehen, wie er für das Wachsthum und die Erneuerung von Organen, zur Bildung der für die oben beschriebenen chemischen Prozesse wichtigen Säfte, zur Erzeugung der für das lebende Wesen nothwendigen Wärme verwendet wird, um endlich entweder in gasförmigen Verbindungen ausgeathmet oder in Auflösung mit dem Harn oder Schweiß flüssig aus dem Körper entleert zu werden, oder auch zur Bildung besonderer flüssiger Secrete (Milch, Saamen, u. s. w.) zu dienen.

Die von der Pfortader ff′f″ oder von den Chylus-Gefäßen g, g, g aufgesogenen verdauten Nahrungsstoffe gelangen auf verschiedenen Wegen in den allgemeinen Umlauf, nämlich, indem sie in den rechten Herzventrikel J eintreten. Dort mischen sie sich mit dem aus allen Theilen des Körpers durch die obere mm′ und die untere Hohlvene nn′n″ dahin zurückgeführten venösen Blute, welches zur Ernährung gedient, die Einwirkungen des Respirationsprozesses und der Harnsecretion u. s. w. erfahren hat. Die instinctmäßigen Zusammenziehungen des Ventrikels J treiben dies Gemisch durch die Lungenarterie ll′l″ in die Lungen PP, wo es mit atmosphärischer Luft in Berührung tritt und die Respirationserscheinungen veranlaßt, von denen wir das Wesentlichste noch besonders besprechen werden. Vor dem Eintritte in die Lungen ist das Blut dunkelbraunes venöses Blut; sobald es in den Lungen mit Luft in Be-

rührung kommt, wird es hochroth und verliert dabei die meiste darin enthaltene Kohlensäure, welche ein wesentliches Produkt der chemischen Vorgänge ist, die im Ernährungsprozesse des Körpers vorkommen. Statt der Kohlensäure wird eine gewisse Menge Sauerstoffgas vom Blute aufgenommen, wodurch das venöse Blut in arterielles verwandelt wird, welches dann durch die Lungenvenen o, o, zum linken Herzventrikel J zurückkehrt. Aus diesem wird es in das Aorten- oder Arterien-System K, K, K, . . . getrieben, von dem es in alle Theile des Körpers vertheilt wird, um überall zur Ernährung zu dienen. Die hauptsächlichen Kräfte, welche diesen Umlauf des Blutes veranlassen, scheinen zu sein: 1) die Zusammenziehungen des linken Herzventrikels J; 2) die Retractionskräfte der Arterien-Wände. Von etwaigen chemischen Veränderungen des Blutes von seinem Austritte aus dem Herzen an bis zu seinem Eintritte in die Organe ist nichts bekannt.

Das Blut, welches in das Gewebe eines jeden Organs gelangt und den Capillarumlauf durchmacht, erleidet in jedem einzelnen Organe besondere Veränderungen. Der in den Lungen aus der Luft absorbirte freie Sauerstoff, welcher dem Blute seine rothe Farbe ertheilte, wird allmählig zu Oxydationsprozessen verwendet und mehr oder weniger vollständig durch ein Oxydationsprodukt, nämlich Kohlensäure ersetzt; das Blut nimmt wieder seine braune Farbe an und wird wieder venös.

Das arterielle Blut kann in dem Momente, wo es sich in die einzelnen Organe ergießt, als gleichartig betrachtet werden; anders ist es mit dem venösen Blute, welches, indem es die verschiedenen Organe durchläuft und nährt, gewiß eigenthümliche Veränderungen erleidet. Aus der Gesammtmasse dieses Blutes, welches bei seinen verschiedenen Functionen in den Organen verändert ist, scheiden sich zwei verschiedene Flüssigkeiten ab: das im engeren Sinne eigentlich so genannte venöse Blut und die Lymphe; diese beide Flüssigkeiten gelangen durch besondere Gefäßsysteme wieder zum rechten Herzen GJ und mischen sich dort mit den neuen von der Verdauung herrührenden Flüssigkeiten, um ein frisches ernährungsfähiges Blut zu bil-

den, was den vorher bezeichneten Weg von Neuem durchläuft. In der Einrichtung der Venenklappen, in der Zusammenziehung der Venen durch die Wirkungen der Muskeln, in der Aspiration des Blutes in dem Momente der Lungen-Inspiration sehen wir die hauptsächlich bekannten mechanischen Ursachen des venösen Blutumlaufes.

Den Umlauf des Blutes vom rechten Herzen GJ durch das Capillarsystem der Lungen zum linken Herzen JL nennt man den kleinen Kreislauf. Sein Umlauf vom linken Herzen durch das Capillarnetz der Organe des Körpers zum rechten Herzen heißt der große Kreislauf.

§ 1674. Es wurde schon erwähnt, daß das arterielle Blut bei seinem Durchgange durch das Capillarnetz der Organe chemische Veränderungen erleidet und so in venöses Blut und in Lymphe verwandelt wird; wir sehen nämlich, daß sich aus dem Blute, indem es gewisse Capillarnetze durchströmt, gewisse flüssige oder gasförmige Produkte ausscheiden. Wenn diese ausgeschiedenen Produkte zu besonderen Functionen weiter benutzt werden, so nennt man sie Secrete und die Thätigkeit, wodurch dies erfolgt eine Secretion; wenn der Organismus diese Produkte des Stoffwechsels aber nicht weiter benutzen kann, so nennt man diese Produkte Excrete und sie werden aus dem Körper durch eine erfolgende Excretion entleert. Die wichtigsten Secrete sind:

1) Der von den Magenwänden secernirte Magensaft;

2) Der pankreatische Saft, der in der Bauchspeicheldrüse (Pankreas) abgeschieden wird und sich in den Zwölffingerdarm ergießt;

3) Die Galle, die in der Leber bereitet und in der Gallenblase angesammelt wird;

4) Der Darmsaft, der von den Darmwänden abgesondert zu werden scheint, aber vielleicht nur aus der Veränderung der vorigen Verdauungssäfte hervorgeht;

5) Der Speichel, der im Munde von den Speicheldrüsen abgesondert wird;

6) Der männliche Saamen, der in den Hoden gebildet wird;

7) Die Milch, die von den Milchdrüsen abgeschieden und von da durch das schwammige Gewebe der Brüste zur Brustwarze geleitet wird;

8) Die Amniosflüssigkeit, die zur Zeit der Schwangerschaft den Foetus umgiebt.

Unter den Excreten sind hauptsächlich zu bemerken:

1) der Schweiß, der von den Schweißdrüsen durch ihre Oeffnungen an der Hautoberfläche vom Körper ausgeschieden wird.

2) Der Harn, der aus dem arteriellen Blute bei seinem großen Kreislaufe durch eine besondere Zersetzung des Blutes beim Durchgange durch die Nieren M, M entsteht, indem sich nämlich eine Flüssigkeit abscheidet, die sehr reich an Mineralsalzen und sehr hoch oxydirten organischen Stoffen, wie Harnsäure und Harnstoff ist. Diese Endprodukte von der chemischen Zersetzung der Nahrungsmittel werden vom Körper aus den Nieren durch die Uretheren oder Harnleiter uu' in die Blase V geleitet und gesammelt, bis sie aus dem Körper durch die Harnwege v entleert werden.

3) Die gasförmigen Produkte bei der Respiration;

4) Gase, die bei der Verdauung der Speisen im Magen und in den Därmen in größerer oder kleinerer Menge gebildet und entweder durch den Mund oder durch den Anus entweichen.

Die Respiration und die animalische Wärme.

§ 1675. Man glaubte lange Zeit, der Respirationsproceß bestehe nur in einer Verbrennung, die in den Lungen allein zwischen einem Theile des Kohlenstoffs und Wasserstoffs vom Blute und dem Sauerstoff der Atmosphäre Statt fände; wonach sich das arterielle und venöse Blut nur dadurch unterschieden, daß das venöse Blut etwas weniger Kohlenstoff und Wasserstoff enthielte als das arterielle. Nach der jetzt von den Physiologen am Allgemeinsten angenommenen Theorie verhält sich die Sache anders: das venöse Blut entwickelt, wenn es in die Lunge gelangt, Kohlensäuregas und absorbirt dafür Sauerstoffgas, welches nun mit dem Blute in das Arteriensystem und

in alle Capillarsysteme übergeht; dieser absorbirte Sauerstoff bewirkt auf dieser Wanderung die für das animalische Leben nothwendigen Oxydationsprocesse; die dabei entstehende Kohlensäure wird vom Blute aufgelöst und bleibt darin gelöst, bis das Blut wieder in die Lungen gelangt und dort von Neuem mit frischer atmosphärischer Luft in Berührung kommt. Der Austausch der beiden Gase, Sauerstoff und Kohlensäure findet nach dieser Theorie durch die sehr dünne Membran hindurch Statt, die die Lufthöhle der Lungen bekleidet; nach einigen erfolgt dieser Proceß ganz einfach nach den gewöhnlichen Gesetzen, die für die Auflösung der Gase in Flüssigkeiten gelten, wenn diese Flüssigkeiten einer Atmosphäre von bestimmter Zusammensetzung ausgesetzt sind; nach Andern findet aber hier eine eigenthümliche Wirkung der Endosmose durch die poröse Membran Statt. In allen Fällen findet aber die Bildung der Kohlensäure nicht blos in den Lungen, sondern in allen Punkten des Blutumlaufs Statt.

Die so scharf bezeichnete und augenblickliche Farbenveränderung, welche das venöse Blut an der Luft erleidet, erklärt sich schwierig aus einer einfachen Auflösung von Sauerstoffgas; es scheint uns wahrscheinlicher, daß dasselbe mit gewissen Blutbestandtheilen eine wahre Verbindung eingeht, die indessen so schwach und unbeständig sein mag, daß dieser Körper sehr leicht Oxydationen bewirken kann. Die Kohlensäure, als eins dieser Oxydationsprodukte in dem Capillarnetz, würde bei dem hohen Drucke, unter dem sich das Blut befindet, in demselben aufgelöst bleiben, und jenen hohen Druck müssen wir schon zugeben, wenn wir den Durchgang einer so zähen Flüssigkeit, wie das Blut ist, durch so enge Röhren erklären wollen. In den Lungen angelangt, muß sich die absorbirte Kohlensäure aus dem Blute leicht entwickeln, weil sich dasselbe hier nur noch unter dem Drucke der Atmosphäre befindet.

§ 1676. Wir werden als Respirationsprodukte alle die Gase betrachten, welche vom Organismus ausgehaucht werden. Diese Produkte stammen von drei bestimmt verschiedenen Functionen her: von der Lungenrespiration, von der Hautrespiration

und von der Exhalation des Darmcanals. Bei den warmblütigen Thieren steht das Ergebniß der zweiten weit unter dem der ersten. Bei den kaltblütigen Thieren ist die Hautrespiration dagegen eben so kräftig, ja vielleicht noch kräftiger als die Lungen-Respiration; so z. B. leben Frösche noch mehrere Tage fort, nachdem ihnen die Lungen ausgeschnitten sind, indem sie durch die Haut athmen; Salamander leben noch Monate lang, nachdem man ihnen den Kopf abgeschnitten hat, wenn die Wunde vernarbt ist. Beide Arten der Respiration umfaßt man mit der gemeinsamen Bezeichnung der Perspiration.

§ 1677. Die warmblütigen Thiere athmen bei ihrer gewohnten Kost stets Stickgas aus, dessen Menge aber freilich nur immer sehr gering ist; selten beträgt sie mehr, als $1/_{00}$ vom Gewichte des bei der Respiration verbrauchten Sauerstoffs. Wenn diese Thiere hungern, so giebt sich oft eine Absorption von Stickstoff zu erkennen. Aber die Quantität des absorbirten Stickstoffs schwankt auch hier nur innerhalb derselben engen Grenzen wie im vorigen Falle. Während sie bei hungernden Vögeln sehr häufig zu bemerken ist; zeigt sie sich sehr selten bei den Säugethieren. Diese Gegensätze von Exhalation und Absorption von Stickgas führen zu der Annahme, daß beide Erscheinungen gleichzeitig Statt finden, daß aber der Versuch nur die veränderliche und stets sehr kleine Resultante dieser entgegengesetzten Wirkungen ergiebt, von denen die eine in Wirklichkeit viel beträchtlicher sein könnte, als der Versuch es ergiebt.

Auch die kaltblütigen Thiere scheinen etwas Stickgas zu entwickeln.

§ 1678. Die Gesammtmenge des eingeathmeten und verbrauchten Sauerstoffgases findet sich nicht immer in der ausgeathmeten Kohlensäure wieder; meistens verschwindet ein Theil dieses Sauerstoffs in andern nicht gasfömigen Verbindungen, die entweder im Körper bleiben oder mit den Excreten, vorzüglich im Harn, entleert werden. Das Verhältniß zwischen dem Sauerstoff, der als Kohlensäure wieder ausgeathmet wird, und der Gesammtmenge an verbrauchtem Sauerstoffgas hängt vor Allem von der Beschaffenheit der Nahrungsmittel ab; das

Verhältniß schwankt sehr wenig bei Thieren, die gleiches Futter genießen, wenn sie sonst auch sehr verschiedenen Klassen angehören. Die größte Menge von Sauerstoffgas wird zu nicht gasförmigen Verbindungen verwendet bei Fleischnahrung; in diesem Falle ist das Verhältniß zwischen dem in der ausgeathmeten Kohlensäure enthaltenen und dem sämmtlichen verbrauchten Sauerstoff wie 0,67 bis 0,74: 1. Größer wird dies Verhältniß, wenn die Thiere mit Gemüsen ernährt werden; bei Hasen, die dies Futter erhielten, fand sich vom verbrauchten Sauerstoff in der ausgeathmeten Kohlensäure $^{85-95}/_{100}$. Noch höher wird diese Größe, wenn die Thiere mit Brod oder Getraide gefuttert werden; die Menge der Kohlensäure nimmt bei dieser Kost so zu, daß sich in ihr nicht blos eben so viel Sauerstoff findet, als überhaupt an diesem Stoffe aus der Luft verbraucht wurde, sondern noch mehr; natürlich muß dieser Ueberschuß an Sauerstoff in der ausgeathmeten Kohlensäure über die Menge die aus der Luft verbraucht ist, nothwendig aus den Nahrungsmitteln herrühren. Bei einem Hasen, der kurze Zeit mit Brod und Kleie gefuttert wurde, ergab sich das Verhältniß zwischen dem in der ausgeathmeten Kohlensäure enthaltenen Sauerstoff und dem aus der Luft verzehrten Sauerstoff wie 997: 1000. Bei Hühnern, die mit Getraide gefüttert wurden, schwankte das Verhältniß von 90—103: 100. Erhalten die Thiere eine Zeit lang gar keine Nahrung, so ist das Verhältniß nahe zu eben so, wie wenn sie mit Fleisch gefüttert wären. Der Kohlenstoff, den sie in diesem Falle durch die Respiration verlieren, kann in diesem Falle nur von ihrer eigenen Körpersubstanz herrühren. Dieser Vorgang verläuft dann bei ihnen, als ob sie Carnivoren wären, wenn es auch Vögel sind, die sonst nur von Pflanzensaamen leben.

§ 1679. Bei den Säugethieren und den Vögeln ist die Menge der Kohlensäure, die sich im Körper bildet und durch den Darmkanal entweicht, sehr gering; selten steigt sie auf $^1/_{60}$ der durch die Lungen-Respiration gelieferten Menge. Auf demselben Wege entwickelt sich noch etwas Wasserstoff und etwas Sumpfgas, Spuren von Ammoniak, und eine äußerst ge-

ringe Menge von Schwefelwasserstoffgas. Kurz, bei den warmblütigen Thieren ist das Resultat der Lungenrespiration so überwiegend über das Resultat anderer Exhalationen und Absorptionen, daß man auf alle Einzelheiten, die für die Lungenrespiration charakteristisch sind, aus den Ergebnissen von der Beobachtung der gesammten Respiration schließen kann, als ob die Lungenrespiration allein wirksam wäre. Bei den kaltblütigen Thieren ist aber das Resultat der Hautrespiration in dem Grade überwiegend, daß Frösche, denen die Lungen exstirpirt sind, nicht blos mehrere Tage fortathmen, sondern nahe zu mit gleicher Thätigkeit dieselben Gase absorbiren und entwickeln und zwar fast in derselben relativen und absoluten Menge, wie vorher.

§ 1680. Die Thiere, welche einen Winterschlaf halten, wie die Murmelthiere, haben im wachen Zustande eine ganz ähnliche Respiration wie andere Thiere bei derselben Nahrung. Während ihres Winterschlafs treten aber ganz andere Verhältnisse ein. Ihre Körperwärme steigt nur ein paar Grad über die Temperatur des umgebenden Raumes; der Verbrauch an Sauerstoff wird äußerst gering, gewöhnlich noch weniger als $1/_{30}$ von dem, den sie im wachen Zustande verbrauchen. Nur etwas weniger als die Hälfte von diesem verzehrten Sauerstoff findet sich in der ausgeathmeten Kohlensäure wieder; der übrige Sauerstoff wird im Körper zur Bildung nicht gasförmiger Verbindungen verwendet, wahrscheinlich theilweise zur Bildung von Wasser, von dem das Thier bei seiner niedrigen Temperatur durch die Transspiration nur wenig verliert. Daraus ergiebt sich, daß das Gewicht der ausgeathmeten Kohlensäure kleiner ist, als das Gesammtgewicht des verbrauchten Sauerstoffs und daß also das Thier durch die Respiration an Gewicht zunimmt. Diese Zunahme findet aber nicht ungestört Statt, weil das Thier in Zwischenräumen von einigen Tagen theilweise erwacht und dann Harn entleert. In dem Augenblicke des Erwachens wird die Respiration der Murmelthiere äußerst lebhaft, ja viel lebhafter als sonst im wachen Zustande. Ihre Körperwärme steigt rasch, ihre Glieder kommen allmählig aus

der Erstarrung und das Thier fängt an heftig zu zittern im Gefühl der Kälte, die es im Schlafe nicht empfand. Die Lebensbedingungen sind für das erwachte Murmelthier ganz andere als für das im Winterschlaf liegende Thier. Das wache Thier erstickt wie andere Säugethiere in einer sauerstoffarmen Atmosphäre, worin dasselbe Thier im Winterschlafe ohne Beschwerde lange existiren kann. Wenn das wache Thier in einer sauerstoffarmen Atmosphäre in seiner Respiration gehemmt wird, so kann es sich nicht durch eigene Willenskraft in den Schlaf-Zustand versetzen, worin es in dieser Atmosphäre leben könnte.

§ 1681. In einer Atmosphäre, die viel reicher an Sauerstoff ist als die Luft, selbst in reinem Sauerstoffgase scheint die Respiration der Thiere keineswegs verändert zu werden. Auch eine bedeutende Zunahme des Kohlensäuregehaltes in der Luft scheint keine wesentliche Aenderung zu veranlassen, wenn nur genug Sauerstoff in der Luft vorhanden ist. Wenn das Stickgas unserer Luft durch ein gleich großes Volum Wasserstoffgas ersetzt wird, so athmet das Thier in diesem Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff, wie in gewöhnlicher Luft, ohne üble Folgen.

§ 1682. Ohne Zweifel ist die Verbrennung von Kohlenstoff im Körper zu Kohlensäure eine der Quellen der animalischen Wärme. Diese Thatsache ergiebt sich nicht nur als eine nothwendige Folge der Wärmeentwickelung, die stets Statt findet, wenn Kohlenstoff sich mit Sauerstoff, sei es in rascher Verbrennung, sei es in langsamer Oxydation, wie bei der Alkoholgährung, zu Kohlensäure verbindet; sondern jene Beziehung der Kohlensäurebildung zur Körperwärme offenbart sich auch durch die Aenderungen, welche die Respiration erleidet, um die gehörige Körperwärme da gleichmäßig zu erhalten, wo sonst verschiedene Verhältnisse ihre Gleichmäßigkeit stören würden. So ist die Menge des verbrauchten Sauerstoffs und der ausgeathmeten Kohlensäure bei demselben Thiere in gleichen Zwischenräumen um so größer, je niedriger die Temperatur ist; jene Menge ist ebenfalls beträchtlicher als gewöhnlich, wenn der Stickstoff in der Luft durch Wasserstoff ersetzt ist, dessen Ab-

kühlungsvermögen viel bedeutender als das des Stickstoffs ist. Aus dem obigen Grunde verbrauchen auch Thiere derselben Klasse im Verhältniß zur Masse ihres Körpers um so mehr Sauerstoff, je kleiner sie sind, weil der Wärmeverlust der äußeren Oberfläche bei kleinen Thieren viel beträchtlicher ist, als bei großen. So ist z. B. der Sauerstoffverbrauch auf 100 Gr. Körpersubstanz bei Sperlingen 10mal so groß als bei Hühnern.

Man nahm lange an, daß die von einem Thiere binnen einer gewissen Zeit entwickelte Wärme genau derjenigen gleich sei, welche bei der lebhaften Verbrennung im Sauerstoffgase von dem in der ausgeathmeten Kohlensäure enthaltenen Kohlenstoff und von dem Wasserstoff, welcher mit dem Theile des verbrauchten Sauerstoffs, der sich nicht in der ausgeathmeten Kohlensäure findet, Wasser bildete, entwickelt werden würde. Es ist allerdings sehr wahrscheinlich, daß die animalische Wärme nur durch die chemischen Processe im Organismus entwickelt wird; diese Processe sind aber so verwickelter Art, daß man die entwickelte Wärme nicht einfach aus der Menge des verbrauchten Sauerstoffs berechnen kann. Die durch den Respirations-Proceß verbrannten Stoffe bestehen meistens aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und oft sehr viel Sauerstoff; werden sie durch die Respiration vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt, so tritt der in ihnen enthaltene Sauerstoff in jene beiden Produkte mit ein und die dann entwickelte Wärme wird wesentlich verschieden von derjenigen sein, die sich durch Verbrennung des freien Kohlenstoffs und Wasserstoffs entwickeln müßte. Uebrigens werden diese Substanzen nicht vollständig verbrannt; ein Theil derselben verwandelt sich in andere Stoffe, die entweder im Stoffwechsel noch weiter mitzuwirken bestimmt sind, oder in den Excreten als sehr hoch oxydirte Substanzen (Harnstoff, Harnsäure), entleert werden. Nun entwickelt sich aber bei allen diesen Umwandlungen und den Assimilationen von Stoffen Wärme; offenbar sind die Vorgänge so verwickelt, daß es kaum jemals gelingen dürfte, ihre einzelnen Effecte zu berechnen.

§ 1683. Wir wollen nun die hauptsächlichen Eigenschaften und die chemische Beschaffenheit der Flüssigkeiten näher betrachten, deren Existenz im animalischen Organismus wir so eben nachgewiesen haben.

Das Blut.

§ 1684. Das Blut ist eine Flüssigkeit, welche die verschiedenen Gewebetheile der animalischen Organismen durchströmt und den Organen die zu ihrem Bestehen und ihrem Wachsthum nöthigen Stoffe liefert. Bei den Wirbelthieren, wie beim Menschen, bei den Säugethieren, Vögeln, Reptilien und Fischen ist das Blut lebhaft roth gefärbt, bei den wirbellosen Thieren, wie bei den Insekten, Crustaceen, Mollusken und Zoophyten ist es viel dünnflüssiger, ziemlich farblos oder nur gelb, grünlich, rosenroth oder lila gefärbt. Beim Menschen und den warmblütigen Thieren ist das Blut dichter und zähflüssiger als bei den kaltblütigen Thieren; Dichtigkeit und Zähigkeit des Blutes ändern sich übrigens je nach der Nahrung und nach dem Blutverluste, den ein Thier vor längerer oder kürzerer Zeit gehabt hat. Beim erwachsenen Menschen ist die mittlere Dichtigkeit des venösen Blutes 1,054 bei 15°; die Dichtigkeit des weiblichen Blutes ist etwas geringer; vorzüglich während der Schwangerschaft, wo sie bis auf 1,045 herabsinkt.

Beim Menschen und bei den warmblütigen Thieren unterscheidet man nach der Farbe zweierlei Blut: das arterielle Blut von hochrother Farbe und das venöse Blut von dunkler braunrother Farbe. Wie wir schon oben (§ 1673) gesehen haben, wird die hellere lebhaft hellrothe Farbe des arteriellen Blutes durch den Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffs zum venösen Blute veranlaßt. Diese Verschiedenheit kann deshalb nur bei den in freier Luft athmenden Geschöpfen Statt finden, und sie zeigt sich auch nicht im Foetus; sondern das gesammte Blut desselben zeigt eine Mittelfarbe zwischen dem arteriellen und dem venösen Blute des erwachsenen Geschöpfes.

§ 1685. In dem frischgelassenen Blute der Wirbelthiere

erkennt man unter dem Mikroskop eine farblose oder sehr schwach gefärbte Flüssigkeit, worin kleine rothe Scheiben schwimmen, die bei einer und derselben Thierart ähnliche und charakteristische Formen zeigen. Man nennt diese Scheibchen **Blutkörperchen** oder Blutkügelchen; sie sind beim Menschen und den meisten Säugethieren platt kreisrund, bei den Vögeln, den Reptilien und den Fischen elliptisch. Beim Menschen beträgt ihr Durchmesser ungefähr $1/120$ Millimeter; bei den andern Säugethieren sind sie noch kleiner, so ist er bei der Ziege nur $1/260$. Bei den Vögeln sind die Blutkügelchen größer als bei den Säugethieren; am größten werden sie aber bei den Batrachiern und Reptilien; so haben sie beim Frosche $1/45$ Millimeter Länge und $1/75$ Millim. Breite. Die Blutscheibchen der Fische stehen nach der Größe zwischen denen der Vögel und denen der Reptilien.

In Fig. 666 sind die Blutscheibchen des Frosches dargestellt; es sind elliptische abgeplattete Scheibchen, deren hervortretender und blasserer Kern von einem dunkler gefärbten Rande umgeben wird. Die Untersuchung derselben unter sehr stark vergrößernden Mikroskopen unter dem Einflusse chemischer Agentien hat an diesen Blutkörperchen zwei verschiedene Theile erkennen lassen: einen centralen Kern und eine Hülle von blasenförmigem Ansehn, die eine gallertartige, sehr elastische Masse einschließt.

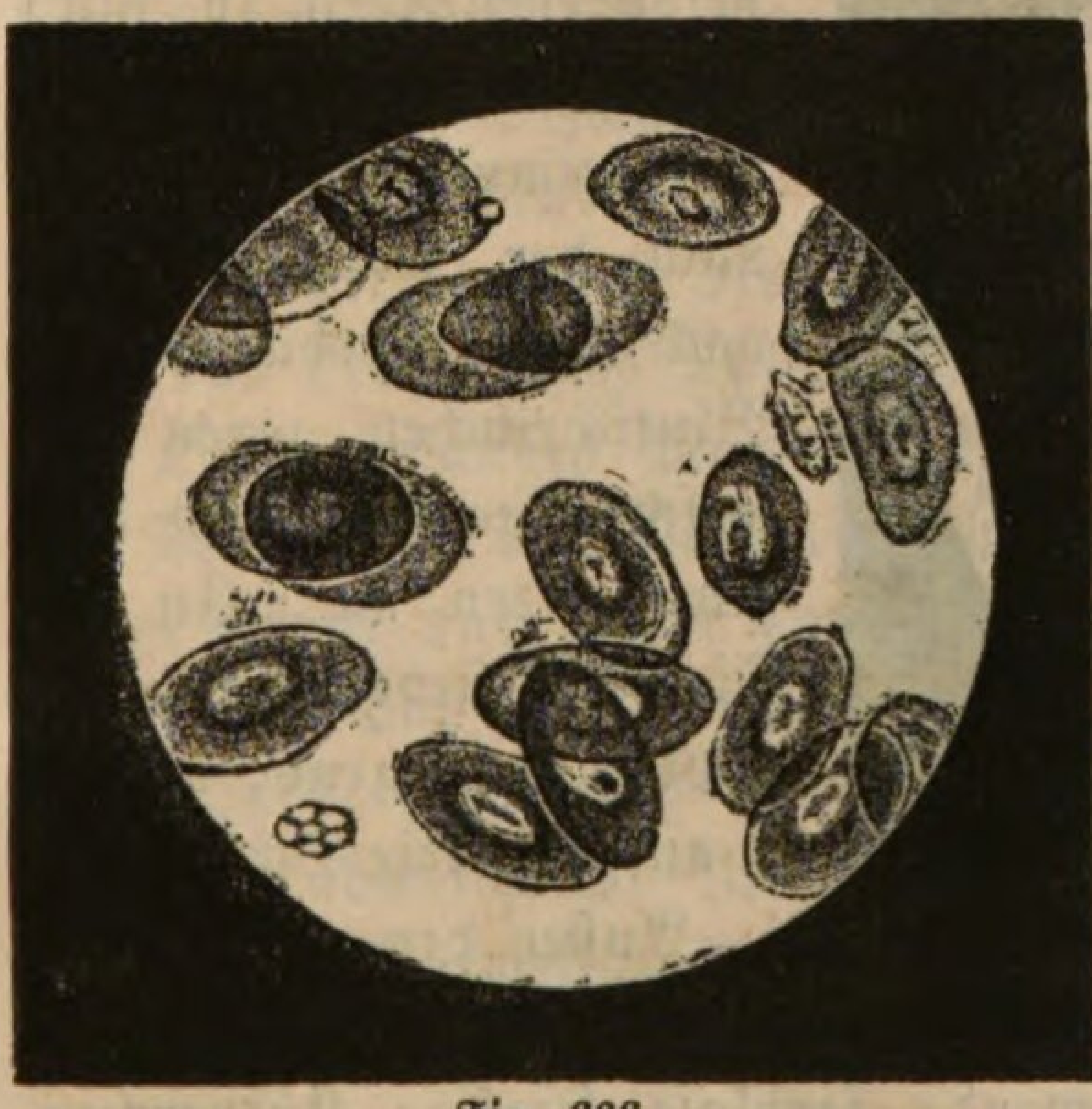


Fig. 666.

Wenn man unter dem Mikroskop ein Organ des Frosches, was dünn genug ist, um durchsichtig zu sein, wie etwa die Schwimmhaut oder die Zunge, betrachtet, so sieht man wie die Blutscheibchen im Capillarnetz von einer wässrigen Flüssigkeit in rascher Bewegung fortgeführt werden, und wie sie zusammengedrückt werden und für den Augenblick

ihre Form verlieren, um sich durch die engsten Capillargefäße durchzudrängen. Die Blutscheibchen erhalten sich sehr lange ohne ihre Gestalt zu verlieren, wenn sie in dem natürlichen Mittel bleiben; setzt man aber Wasser zu, so blähen sie sich auf, wahrscheinlich durch Endosmose und nähern sich mehr der Kugelform. Der innere Kern scheint dabei keine Veränderung zu erleiden. Gewisse Säuren, wie Phosphorsäure, Oxalsäure, Citronensäure, lösen die äußere Hülle rasch auf und legen den Kern frei. Alkalien lösen das ganze Scheibchen auf. In Zucker- oder Gummiwasser erhalten sich die Scheibchen unversehrt und ohne merkliche Formveränderung, so wie auch in verschiedenen Salzlösungen, wie in salpetersaurem Kali und Natron, Chlorkalium und Chlornatrium. Fig. 667 zeigt die Blutscheibchen des Menschen; hier, wie bei den andern Säugethieren tritt der Mittelpunkt weniger hervor als der Rand; ein besonderer Kern ist nicht deutlich wahrzunehmen; man nimmt indessen doch nach der Analogie und nach dem Verhalten der Blutscheibchen gegen chemische Agentien auch hier einen Kern an. In der Fig. 667 sieht man unter a platt aufliegende und in b aufgerichtete Scheibchen.

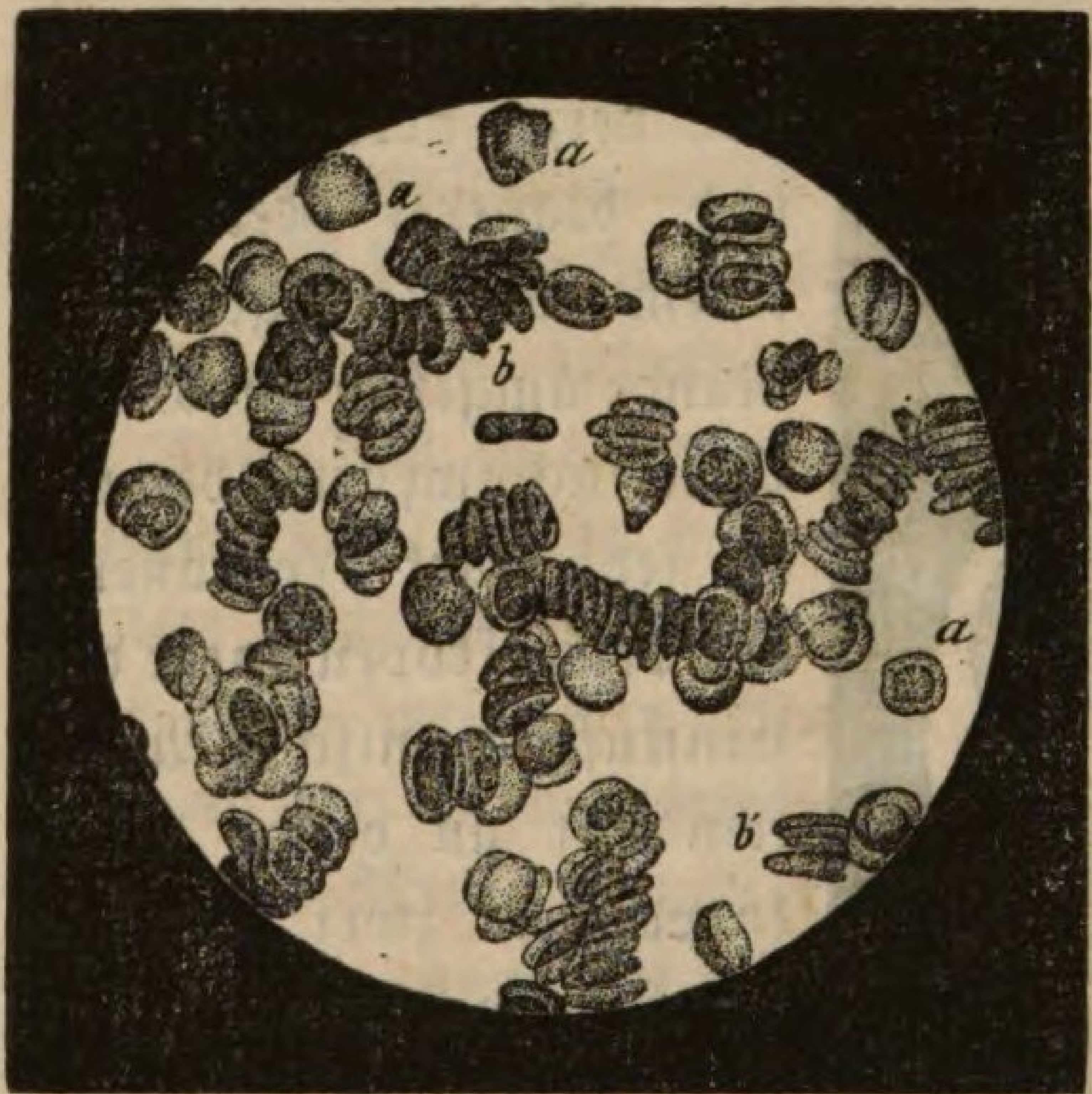


Fig. 667.

Außer den rothen das Blut färbenden Scheibchen entdeckt man unter dem Mikroskop noch sehr sparsam vorkommende farblose kuglige Körperchen, die den Chylus-Körperchen sehr ähnlich sind; einige scheinen nur aus Fett zu bestehen.

Die im farblosen oder fast farblosen Blute der wirbellosen Thiere vorkommenden Blutkügelchen sind sehr verschieden von denen der Wirbelthiere. Ihre Größe ist auch in dem nämlichen Individuum verschieden; sie sind meist kugelrund und an der

Oberfläche rauh. Ein Centralkern ist darin nicht zu unterscheiden.

§ 1686. Die Flüssigkeit, worin die Blutkügelchen der Wirbelthiere schwimmen, ist Wasser, welches eine große Anzahl verschiedener Stoffe in Auflösung enthält. Man hat darin nachgewiesen: Albumin, Fibrin, verschiedene Fette und fettartige Stoffe, von denen einige Schwefel und Phosphor enthalten, sehr viele Salze: wie Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium, schwefelsaures Kali und Natron, phosphorsaures Natron, phosphorsauren Kalk, phosphorsaure Magnesia, auch kohlensaure Salze von Natron, Kalk und Magnesia, endlich Salze von fetten Säuren und von Milchsäure mit den alkalischen Basen. Auch mehrere Gase sind von dieser Flüssigkeit absorbirt: Sauerstoffgas, Kohlensäuregas und Stickgas, die von der durch die Lungen eingeathmeten Luft herrühren. Sie besitzt einen besondern faden Geruch, der bei einigen Thieren besonders charakteristisch ist; ihre Reaktion ist stets deutlich alkalisch; diese alkalische Beschaffenheit des Blutes scheint für dasselbe wesentlich nothwendig zu sein; sobald man wenigstens durch direkte Einspritzungen dem Blute saure Reaktion ertheilt, so hört das Leben eines Thieres auf.

Beim gesunden Menschen enthält das Blut im Mittel in 100 Theilen 79 Th. Wasser, 1 Th. Mineralsalze, 19 Th. eiweißartige Stoffe und einige Tausendtel an Fibrin und an der roth färbenden Substanz, dem sogenannten Hämatosin. Diese Verhältnisse zeigen sich in besondern pathologischen Zuständen aber sehr abweichend. In dem Blute der Vögel ist der Wassergehalt im Allgemeinen kleiner als im menschlichen Blute; größer wird er dagegen bei den Batrachiern, Reptilien und Fischen. Im Froschblute hat man bis zu 98% Wasser gefunden.

§ 1687. Sobald das Blut aus der Ader herausgetreten ist, verliert es bald seine gleichförmige Dünnflüssigkeit, es gerinnt. Dies Gerinnen beginnt gewöhnlich 5—10 Minuten, nachdem es aus dem Körper gelassen ist, aber erst nach 8 bis 10 Stunden pflegt es vollständig geschehen zu sein. Es scheidet sich dann eine schlammig gallertartige Masse daraus aus, die

sich allmählig mehr verdichtet; endlich ist die Scheidung des Blutes in zwei Schichten erfolgt: die eine ist flüssig, gelblich und durchsichtig, dies ist das sogenante Serum oder Blutwasser; die zweite ist roth, elastisch, gallertartig und bildet den sogenannten Blutkuchen der cruor sanguinis. Das Gerinnen des Blutes wird durch das Fibrin veranlaßt, welches in Auflösung bleibt, so lange als das Blut im lebenden Körper circulirt aber abgeschieden wird, wenn das Blut aus dem Körper getreten ist. Das Fibrin umschließt bei seiner Ausscheidung die Blutkörperchen des Blutes, wodurch das Serum in ähnlicher Weise geklärt wird, wie eine trübe Flüssigkeit durch gerinnendes Eiweiß. Wird das Blut, statt es ruhig sich selbst zu überlassen, heftig bewegt, etwa durch beständiges Schlagen mit einer Ruthe, so gerinnt zwar das Fibrin in diesem Falle auch und hängt sich in weißen elastischen Fäden an die Ruthe; bei dieser Bewegung der Flüssigkeit werden aber die Blutkörperchen nicht eingeschlossen, sondern sie bleiben in der Flüssigkeit aufgeschwemmt. Die so von Fibrin befreite rothe Flüssigkeit gerinnt natürlich nicht mehr. Am Froschblute, worin die Blutkörperchen groß genug sind, so daß sie nicht durch Filtrirpapier mit durchgehen, kann man leicht erkennen, daß das Fibrin in dem Serum wirklich in Auflösung vorhanden ist und nicht, wie man lange glaubte, einen Bestandtheil der Blutkörperchen bildet. Man braucht nur etwas Froschblut ganz frisch auf ein feuchtes Filter zu bringen; es zeigt sich dann, daß ein Theil des Blutes noch ungeronnen durchgeht; man fängt dies erste in einem Uhrschälchen auf; die mikroskopische Untersuchung läßt dann bald die Bildung eines farblosen Gerinsels erkennen, was sich leicht erkennen läßt, wenn man es mit einer Nadel vereinigt. Mit dem Blute des Menschen, so wie mit dem Blute anderer Säugethiere gelingt dieser Versuch nicht, weil die Flüssigkeit zu zähe und die Blutkörperchen klein genug sind, so daß sie die Poren des Papiers durchdringen.

Die Blutkörperchen finden sich in dem Blutkuchen nicht gleichförmig vertheilt; sie liegen hauptsächlich auf der unteren Seite, während die obere Seite stets arm daran ist. Wenn

dies stärker hervortritt, und so durch stärkere Zusammenziehung der Blutkörperchen eine untere rothe Schicht und darüber eine weißliche Schicht von Fibrin sich abscheidet, so nennt man diese geronnene Masse eine Speckhaut (crusta phlogistica). Durch starkes Auspressen läßt sich das weiße Serum aus dem Blutkuchen entfernen.

Das Serum oder Blutwasser ist hellgelb und etwas klebrig; seine Dichtigkeit ist 1,027—1,029; es schmeckt fade salzig und gerinnt bei 76° unter Abscheidung von Albumin.

Verschiedene Salze hindern das Gerinnen des Blutes sehr bedeutend, wie z. B. schwefelsaures Natron, Chlornatrium und Chlorkalium, salpetersaures Kali, Borax u. a.; wenn die Wirkung recht deutlich hervortreten soll, so muß dem Blute ¼ seines Gewichtes von diesen Salzen zugesetzt werden. Verdünnte Mineralsäuren hindern gleichfalls das Gerinnen des Blutes, sie ertheilen ihm aber eine ölartige Consistenz. Eine Temperatur von 30—40° scheint das Gerinnen des Fibrins wesentlich zu fördern, die Kälte wirkt beträchtlich verzögernd.

Das venöse Blut eines gesunden Menschen liefert

Blutkuchen . . .	13,0
Serum	87,0
	100,0

Blutkuchen	Fibrin		0,30	13,00
	Blutkörperchen	Hämatosin .	0,20	
		Eiweißstoffe .	12,50	
Serum	Wasser		79,00	
	Albumin		7,00	
	Fett		0,06	
	Salze mit unorganischen Basen .		0,94	
			100,00.	

§ 1688. Das Hämatosin oder die Substanz, welche das Blut roth färbt, ist wahrscheinlich noch nicht im reinen Zustande abgeschieden. Um es abzuscheiden, wird das Blut, was durch Schlagen von Fibrin befreit ist, mit Schwefelsäure in

kleinen Portionen versetzt, bis das Albumin coagulirt ist, wobei das Ganze zu einer braunen Masse gesteht. Man verdünnt dieselbe mit etwas Alkohol, filtrirt durch Leinen und preßt stark aus. Der Rückstand wird mehrmals mit Alkohol ausgezogen, der mit etwas Schwefelsäure angesäuert ist, bis sich die Flüssigkeit nicht mehr färbt. Das Albumin bleibt fast farblos zurück. Die alkoholischen Flüssigkeiten werden mit Ammoniak übersättigt und zur Trockne verdunstet. Der Rückstand, der aus einem Gemenge von Hämatosin mit Fetten und Salzen besteht, wird nach einander mit Aether, Alkohol und Wasser behandelt, wodurch die fremden Substanzen gelöst werden, das Hämatosin aber ungelöst zurückgelassen wird. Man löst es dann noch einmal in ammoniakalischem Alkohol, woraus es nach dem Verdampfen des Alkohols als eine amorphe schwarzrothe Masse zurückbleibt, es ist geschmacklos und geruchlos. In der Kälte löst es sich weder in Wasser noch in Alkohol, noch in Aether; aber in alkalischem Alkohol (der Kali, Natron oder Ammoniak enthält) löst es sich mit tiefrother Farbe. Es enthält ungefähr 10% Eisenoxyd, welches ein wesentlicher Bestandtheil der Blutkörperchen zu sein scheint.

§ 1689. Die quantitative Analyse des Blutes bietet große Schwierigkeiten dar; ganz genaue Verfahrungsarten kennt man bisher gar noch nicht. Man verfährt hiebei folgendermaßen:

Zuerst wird das Blut durch Schlagen mit einer Ruthe von Fibrin befreit, die weißlichen Fäden werden möglichst vollständig gesammelt und auf einem Tuche mit Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet, bis das Gewicht sich nicht mehr ändert. Der von Fibrin befreiten Flüssigkeit setzt man ihr 3 bis 4faches Volum einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Natron zu, um die Veränderung der Blutkörperchen zu verhindern, man filtrirt rasch, wobei man fortwährend Luftblasen durch die Flüssigkeit im Filter aufsteigen läßt, um das Zusammenbacken der Blutkörperchen zu verhindern. Unter diesen Verhältnissen gehen die Blutkügelchen nicht mit durch's Filter und das schwefelsaure Natron hindert das Gerinnen der kleinen Menge von Fibrin, die noch in der Flüssigkeit enthalten ist.

Die Blutkörperchen werden mit einer Auflösung von schwefelsaurem Natron ausgewaschen, im luftleeren Raume getrocknet, dann nach einander mit Aether von Fett, dann mit Alkohol von etwas organischer Substanz und mit Wasser von schwefelsaurem Natron befreit. Die getrockneten Blutkörperchen sind in diesen Flüssigkeiten unveränderlich und unlöslich, nach dem Trocknen werden sie gewogen.

Eine andere Portion Blut wird ruhig zum Gerinnen stehen gelassen; wenn der Blutkuchen möglichst vollständig vom Serum geschieden ist, so wägt man diese beiden geschiedenen Theile. Das Serum wird im Dampfbade zur Trockniß verdunstet und der Rückstand bei 100° oder im luftleeren Raume ausgetrocknet; man erkennt so das Verhältniß zwischen dem Wasser und den trocknen Bestandtheilen des Serum. Andererseits trocknet man den Blutkuchen vollständig bei 100° und betrachtet den Gewichtsverlust als Wasser des Serum, welches im Blutkuchen eingeschlossen war; eine Proportionsrechnung ergiebt, da die Bestandtheile des Serum schon bekannt sind, wie viel feste Bestandtheile des Serum mit dem Blutkuchen zugleich eingetrocknet sein müssen. Wenn diese gefundene Menge vom Gewicht des trocknen Blutkuchens abgezogen wird, so erhält man das Gewicht des Fibrins und der Blutkörperchen, die man bei der ersten Analyse getrennt erhalten hat. Man scheidet die fetten Stoffe aus dem getrockneten Blutkuchen, wie auch aus dem eingetrockneten Serum durch Ausziehen mit Aether.

Den Gehalt an Mineralsalzen findet man durch getrennte Einäscherung, sowohl des getrockneten Blutkuchens als auch des verdampften Serum, und Bestimmung des Gewichtes der Asche. War die hiezu angewandte Blutmenge nicht zu unbedeutend, so wird die erhaltene Asche dann weiter analysirt. Wenn man das Gewicht der Asche und des Fettes im Serum vom Gewichte des getrockneten Serum abzieht und dabei auf das im Blutkuchen eingeschlossene Serum Rücksicht nimmt, so erhält man das Gewicht der eiweißartigen Stoffe in Verbindung mit sehr wenig andern organischen Stoffen.

Lymphe.

§ 1690. Die Lymphe ist eine Flüssigkeit, die in allen Organen des Körpers von besonderen Gefäßen geführt wird, die daher den Namen Lymphgefäße führen. Sie bildet eine klare, etwas klebrige, alkalisch reagirende Flüssigkeit, die wie das Blut von selbst gerinnt. Ihre Zusammensetzung ist auch wirklich bis auf die gefärbten Körperchen der Blutflüssigkeit ähnlich. Man findet in der Lymphe Fibrin, Albumin und die Salze des Blutes.

Die Lymphgefäße, welche die Lymphe von den Darmwänden herleiten, haben die Bestimmung, während der Verdauung die zur Emulsion vertheilten Fette zu absorbiren. Daher bekommt die Lymphe hier ein weißliches opalisirendes, milchähnliches Ansehn. Dies Gemenge der Intestinallymphe mit Fetten nennt man Chylus, auf dessen nähere Betrachtung wir noch zurückkommen werden. Jene vom Dünndarm kommenden Lymphgefäße haben daher, daß sie weißen Chylus führen, den Namen Milchgefäße (vasa lactea s. chylifera) erhalten.

Flüssigkeiten, die bei der Verdauung mitzuwirken scheinen.

§ 1691. Wenn wir die Nahrungsmittel auf ihrem Wege durch unsern Körper zu verfolgen suchen, so sehen wir, wie sie mit sehr verschiedenen, von besonderen Organen abgeschiedenen Flüssigkeiten (§ 1667 ff.) in Berührung kommen, wodurch hauptsächlich die Auflösung der Nahrungsstoffe und ihr Uebergang ins Blut vermittelt zu werden scheint. Die Physiologen unterscheiden:

1) Speichel,
2) Magensaft,
3) Galle,
4) Pankreatischen Saft,
5) Darmsaft.

Die chemische Beschaffenheit dieser Stoffe ist durchaus noch nicht genau bekannt. Wir lassen hier nur das folgen, was in Betreff derselben am allgemeinsten angenommen wird.

Speichel.

§ 1692. Der Speichel ist die Flüssigkeit, welche den Mund stets benetzt erhält; er wird von besonderen Drüsen, den Speicheldrüsen, in sehr veränderlicher Menge, je nach den Bedürfnissen der einzelnen Thiere, abgesondert. Am reichlichsten wird er beim Kauen abgesondert und seine hauptsächliche Bestimmung scheint die Erleichterung des Schlingens zu sein. Der Speichel, so wie er vom Munde ausgeworfen wird, ist eine opalisirende, fadenziehende Flüssigkeit, die sich beim Stehen in eine wässrig dünnflüssige klare obere Schicht, und in eine untere schleimigere trennt, worin Schleimfäden und zerstörte Gewebetheile zu erkennen sind. Die Dichtigkeit des Speichels erhebt sich wenig über die des Wassers, selten bis 1,008; er reagirt meistens alkalisch; von verschiedenen Metallsalzen wird er gefällt; beim Sieden scheidet sich aus ihm etwas coagulirtes Eiweiß aus. Wird der Speichel mit absolutem Alkohol versetzt, so wird dadurch eine besondere Substanz, das Ptyalin gefällt; nach der Ansicht einiger Physiologen kommt diesem Stoffe eine besondere Bedeutung zu. Er verwandelt nämlich in ziemlich kurzer Zeit Stärke in Dextrin und darauf in Traubenzucker; aber allen eiweißartigen Stoffen kommt dies Vermögen zu. Aus dem Speichel sollen sich die festen Absätze an den Zähnen, der sogenannte Weinstein bilden; sie bestehen aus phosphorsauren und kohlensauren Erdsalzen, gemengt mit Schleim und andern noch unbestimmten organischen Stoffen.

Der Magensaft.

§ 1693. Der Magensaft wird je nach der Masse der zu verdauenden Nahrungsmittel in sehr veränderlicher Menge von den Magenwänden abgeschieden. Durch ihn werden die stickstoff-

haltigen organischen Nahrungsmittel aufgelöst; auf die stärke-mehlartigen und fetten Substanzen scheint er dagegen nicht einzuwirken; diese beiden letzteren gelangen ziemlich unverändert aus dem Magen in die Därme, wo sie erst von andern Flüssigkeiten entweder aufgelöst oder so zertheilt werden, daß ihre Absorption möglich wird.

Wenn der Magensaft durch Filtration von Schleim und zerstörten Gewebetheilen befreit ist, bildet er eine farblose klare Flüssigkeit, von schwachem eigenthümlichen und bei den verschiedenen Thieren verschiedenen Geruche; er schmeckt salzig und reagirt stets deutlich sauer. Er hält sich an der Luft fast unverändert und behält auch die Fähigkeit, die festen Proteinstoffe der Nahrungsmittel aufzulösen. Als Hauptbestandtheile des Magensaftes findet man Salze der Alkalien, gewisse organische Substanzen und eine freie Säure; er enthält 98—99% Wasser. Die Salze sind hauptsächlich: Chlornatrium nebst Chlorkalium, schwefelsaures Natron und Kali und sehr wenig phosphorsaure Salze; auch schwefelsaurer, kohlensaurer und phosphorsaurer Kalk kommen darin in sehr geringer Menge vor.

Man unterscheidet im Magensafte zwei organische Substanzen: eine Art von Schleim, dessen Beschaffenheit und Bedeutung noch nicht festgestellt ist, und eine besondere stickstoffhaltige Substanz, welcher man die Hauptthätigkeit bei der Verdauung zuschreibt; man nennt sie Pepsin (Chymosin, Gastrase). Dieser Stoff wird durch absoluten Alkohol und essigsaures Bleioxyd aus dem Magensafte gefällt; er stellt eine amorphe Masse dar, von der man bisher nicht mit Bestimmtheit sagen kann, ob es ein einfacher organischer Stoff ist.

Die saure Beschaffenheit des Magensaftes scheint stets von etwas freier Milchsäure herzurühren.

Bringt man Fleisch in recht dünnen Scheibchen in Magensaft, so sieht man, wie es zuerst aufquillt und durchsichtig wird; darauf lockert sich die ganze Masse auf und endlich wird fast alles gelöst.

Bei dieser kräftigen Wirkung des Magensaftes auf Fibrinsubstanzen muß man sich wundern, daß diese Flüssigkeit die

Magenwände nicht angreift; dies wird durch die fortwährend erneuerte Schleimdecke verhindert, welche die Magenwände vor der Berührung des Magensaftes schützt; nach dem Tode fault dieser Schleim und der Magensaft greift dann die Magenwände bald an.

Die Galle.

§ 1694. Die Galle ist eine von der Leber abgesonderte Flüssigkeit, die von der Gallenblase aufgenommen wird, die dicht unter jenem Secretionsorgane liegt.

Die Galle ist eine fadenziehende gefärbte Flüssigkeit, beim Menschen gelbgrün, beim Ochsen braungrün, bei den Vögeln, Amphibien und Fischen smaragdgrün. Sie hat einen widerlichen eigenthümlichen Geruch und bittern Geschmack. In Wasser sinkt sie unter, löst sich aber beim Schütteln fast vollständig zu einer schäumenden Flüssigkeit. Sie reagirt meistens alkalisch, manchmal neutral, bisweilen sogar sauer. An der Luft kommt sie bald unter Entwickelung eines sehr unangenehmen Geruches in Fäulniß; beim Sieden gerinnt sie. Säuren bringen darin einen sehr reichlichen Niederschlag hervor.

Trotz zahlreicher Untersuchungen ist man über die eigentliche Natur der Galle noch nicht einig; die leichte Veränderlichkeit ihrer Bestandtheile, sobald dieselben mit chemischen Agentien in Berührung kommen, macht diese Untersuchungen besonders schwierig.

Die bisher am häufigsten und genausten untersuchte Ochsengalle läßt sich betrachten als eine seifenartige Verbindung von Natron mit zwei Säuren, nämlich G l y k o c h o l s ä u r e und T a u r o c h o l s ä u r e; außerdem findet man darin in geringer Menge einen krystallisirbaren fetten Stoff, das C h o l e s t e r i n, fette Säuren und verschiedene Kali-, Natron-, Ammoniak- und Magnesiasalze. Die Glykocholsäure, der Hauptbestandtheil der Galle, hat die Formel $C^{52}H^{43}NO^{12}$; durch Kochen mit Kali zerfällt sie in Glycin, $C^{4}H^{5}NO^{4}$, und in eine neue Säure, C h o l s ä u r e $C^{48}H^{36}O^{6}.HO$.

$C^{52}H^{43}NO^{12} = C^{4}H^{5}NO^{4} + C^{48}H^{36}O^{6}. HO + HO.$

Durch sehr langes Kochen wird aber die Cholsäure selbst wieder in eine harzige Substanz, Dyslysin $C^{48}H^{36}O^{6}. 2HO$ verwandelt.

Die Cholsäure krystallisirt leicht aus Alkohol oder Aether; ihre Krystalle haben die Formel $C^{48}H^{36}O^{6}. HO + 5HO$. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich, in Auflösungen von kohlensauren und reinen Alkalien löst sie sich leicht, aber die so erhaltenen Salze bleiben beim Verdampfen unkrystallinisch zurück. Neutralisirt man aber eine alkoholische Lösung von Cholsäure vorsichtig mit Kali, so scheidet sich dann auf Zusatz von Aether cholsauers Kali $KO. C^{48}H^{36}O^{6}$ in farblosen Nadeln ab.

Durch Erhitzen auf 200° wird die krystallisirte Cholsäure, $C^{48}H^{36}O^{6}. HO + 5HO$ in eine neue Säure, nämlich Choloidinsäure $C^{48}H^{36}O^{6}. 3HO$, verwandelt; erhitzt man aber auf 300°, so entsteht Dyslysin $C^{48}H^{36}O^{6}. 2HO$. Es entwickelt sich dabei nichts als Wasser.

Die zweite Gallensäure, die Taurocholsäure, (höchst wahrscheinlich $C^{52}H^{45}NO^{14}S^{2}$ V.) ist bisher noch nicht frei von Glykocholsäure erhalten. Sie enthält viel Schwefel. Durch Kochen mit Alkalien wird auch diese Säure gespalten: das Alkali verbindet sich nämlich mit Cholsäure, wie bei den vorigen, und es wird ein indifferenter schwefelhaltiger Stoff, das Taurin $C^{4}H^{7}NS^{2}O^{6}$ abgeschieden, welches sehr schön krystallisirt. Auch beim Kochen der Galle mit Salzsäure bildet sich Taurin. Es ist in siedendem Wasser leicht löslich, und fast unlöslich in absolutem Alkohol; es reagirt weder sauer, noch alkalisch.

Gallensteine und Cholesterin.

§ 1695. Nicht selten findet man in der Gallenblase und in den Gallengängen Concretionen von verschiedener Größe und Form, sogenannte Gallensteine. Sie bestehen im wesentlichen aus einer krystallisirbaren fettartigen Substanz, nämlich Cholesterin nebst wenig harzähnlichen Substanzen und Schleim

Wenn man die gepulverten Steine mit kochendem Alkohol auszieht und die Lösung mit Thierkohle entfärbt, so krystallisirt das Cholesterin beim Erkalten in schönen glänzenden farblosen rhombischen Blättern. Es ist neutral, geruchlos und geschmacklos, unlöslich in Wasser, in kaltem Alkohol sehr wenig, in kochendem sehr leicht löslich. Es schmilzt bei 137°, stärker erhitzt zersetzt es sich. Durch kochende Kalilauge wird es nicht verseift.

Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure oder concentrirter Phosphorsäure liefert es mehrere feste, nicht unzersetzt flüchtige, indifferente farblose krystallisirbare Kohlenwasserstoffe, deren procentische Zusammensetzung der Formel $C^{54}H^{44}$ entspricht (Cholesteron und Cholesterilin). Da das Cholesterin keine einzige Verbindung eingeht, woraus man sein Aequivalent und seine rationelle Formel ableiten könnte, so ist diese natürlich noch ungewiß. Die procentische Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Cholesterins entspricht der Formel $C^{54}H^{46}O^{2}$ (oder vielleicht $C^{54}H^{45}O.HO$, in welchem Falle es bei der Behandlung mit conc. Schwefelsäure in 2 Aeq. Wasser und einen Kohlenwasserstoff zerfallen würde, ähnlich wie Alkohol $C^{4}H^{5}O.HO$ in 2 Aeq. Wasser und Elayl). Das aus wässrigem Alkohol krystallisirte Cholesterin enthält 2 Aeq. Krystallwasser, ist also: $C^{54}H^{46}O^{2} + 2HO$. Nach dieser Formel würde das Cholesterin in nahe Beziehung zur Glykocholsäure $C^{52}H^{43}NO^{12}$ (dem Hauptbestandtheile in der Rindsgalle), doch vorzüglich zur Hyocholinsäure, $C^{54}H^{43}NO^{10}$, (dem Hauptbestandtheile in der Schweinsgalle) treten. (B.)

Der pankreatische Saft.

§ 1696. Der pankreatische Saft scheint dazu bestimmt zu sein, die fetten Stoffe so fein zu zertheilen, daß sie ins Blut übergehn können (§ 1669). Mischt man bei 38—40° (also bei der Blutwärme der warmblütigen Thiere) Oel, Butter oder Fett mit pankreatischem Safte, so werden diese Stoffe außerordentlich schnell in Emulsion verwandelt, und geben eine weiß-

liche, rahmartige Flüssigkeit; dabei haben sie aber auch eine chemische Zersetzung erlitten und sind in fette Säuren und Glycerin zerlegt. Unter allen bekannten thierischen Flüssigkeiten kommt allein dem Pankreassafte diese merkwürdige Wirkung auf die Fette zu.

Der pankreatische Saft ist farblos, klebrig, beim Schütteln schäumend; er reagirt stets alkalisch. Beim Erhitzen gerinnt er zu einer Masse, wie Eiweiß. Durch Alkohol läßt sich der wirksame Stoff des Pankreassaftes fällen und selbst trocknen und dennoch löst er sich in reinem kalten Wasser vollständig wieder auf. Eiweiß würde bei dieser Behandlung unlöslich. Außer den organischen Stoffen enthält der Pankreassaft noch kohlensaure Alkalien und deren Chlorüre, aber wenig phosphorsaure Salze. Unter den Basen ist Natron vorherrschend.

Der Darmsaft.

§ 1697. Man versteht unter dem Darmsaft eine vom Darmkanal secernirte Flüssigkeit, der man zum Theil die Auflösung von stärkeartigen und holzigen Stoffen zuschreibt. Die Schwierigkeit, diesen Saft getrennt von andern Verdauungssäften zu erhalten, hat aber die darauf gerichteten Untersuchungen noch zu ungenügend bleiben lassen. Man fand ihn bald alkalisch, bald sauer, je nach der Nahrung. Seine Bestandtheile sind noch nicht genau bekannt.

Chylus.

§ 1698. Unter **Chylus** versteht man die in den Milchgefäßen (vasa chylifera s. lactea) enthaltene Füssigkeit. Der Chylus aus dem **Ductus thoracicus** ist gewöhnlich milchartig trübe, stets von alkalischer Reaction. Diese milchartige Trübung rührt von dem darin emulsionsartig fein zertheilten Fett

her. Mit Hülfe des Mikroskops erkennt man darin zweierlei farblose Kügelchen: Fettkügelchen und unregelmäßige Kügelchen besonderer Art, die sogenannten Chyluskörperchen.

An der Luft gerinnt der Chylus, wobei sich zwei Schichten bilden: ein farbloser, oder schwach rother Kuchen und eine fast farblose Flüssigkeit, das Serum vom Chylus. Das anfangs gleichförmig fein zertheilte Fett sammelt sich allmählig obenauf. Das Gerinnen des Chylus erfolgt wie das des Blutes durch das ursprünglich darin gelöste Fibrin, welches sich wie das Fibrin des Blutes erst dann aus der natürlichen Lösung abscheidet, wenn diese Lösungen dem lebenden Körper entnommen sind. Das Serum vom Chylus enthält hauptsächlich Albumin, welches beim Kochen gerinnt. Das Verhältniß zwischen dem Serum und dem geronnenen Chyluskuchen ist je nach der Species und auch nach der Nahrung der Thiere sehr verschieden. Aus 100 Th. Chylus erhält man frischen Chyluskuchen beim Pferde: 1,1—5,6 Th. oder getrocknet 0,2—1,7 Th.; beim Hunde: 1,3—5,7 Th. frischer oder 0,2—0,6 Th. getrockneten Chyluskuchen.

Milch.

§ 1699. Die Milch wird von den Brustdrüsen der weiblichen Säugethiere abgesondert, sobald dieselben geboren haben. Die eigenthümliche Undurchsichtigkeit der Milch wird durch zahllose kleine Fettkügelchen von ^{1}—$^{3}/_{100}$ Millimeter im Durchmesser, die darin zur Emulsion aufgeschwemmt sind, hervorgebracht. Man erkennt die Kügelchen leicht, wenn man eine dünne

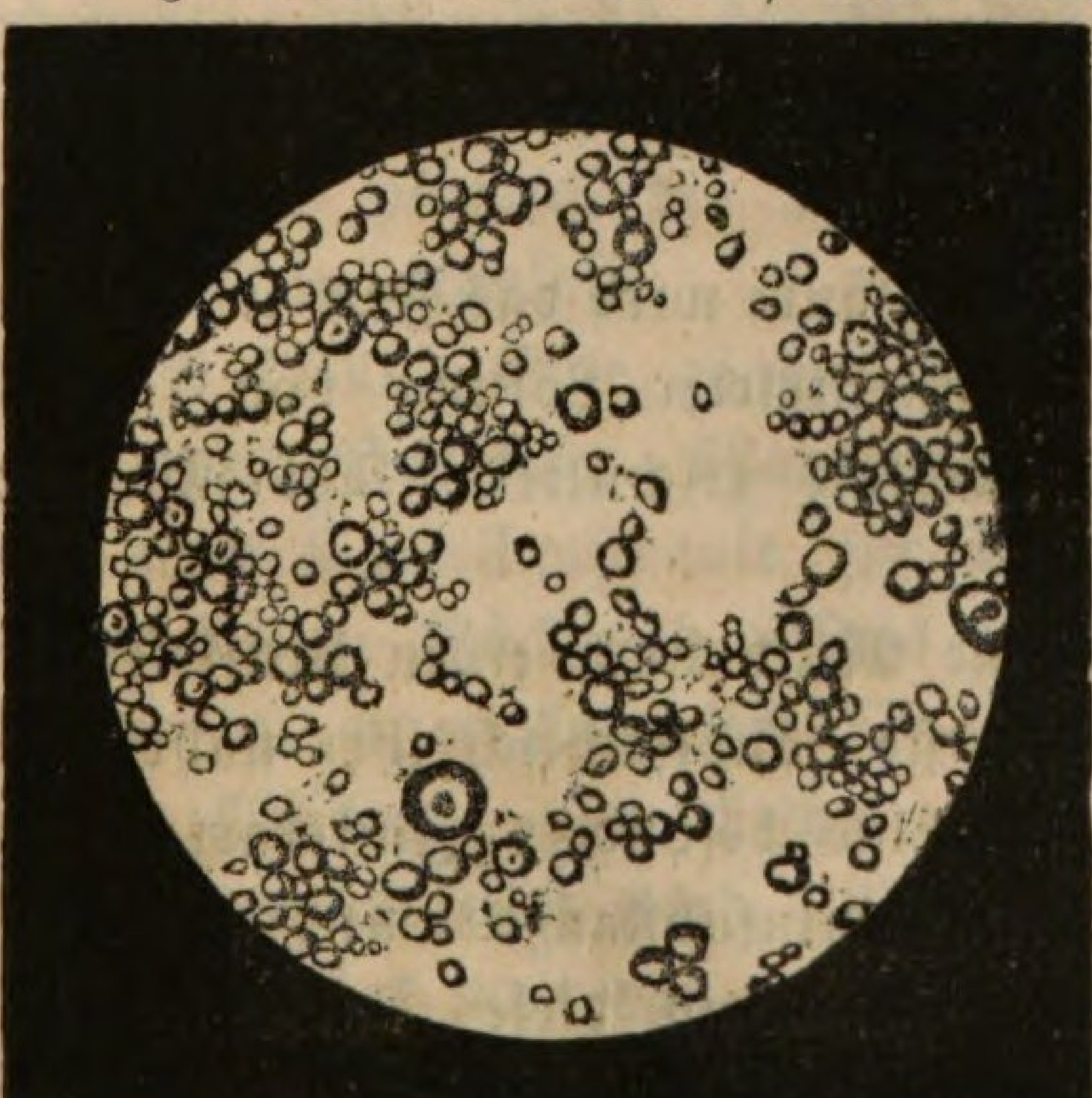


Fig. 668.

Milchhaut unter dem Mikroskope prüft; Fig. 668 zeigt ein solches Bild. Läßt man die Milch an einem kühlen Orte ruhig stehen, so sammeln sich die Fettkügelchen vermöge ihres geringeren specifischen Gewichtes an der Oberfläche und bilden dort den Rahm (Sahne, Flott).

Schüttelt man Milch mit Aether, so löst dieser die Fettkügelchen nicht auf, wie dies bei einer künstlich bereiteten Emulsion geschieht. Setzt man aber etwas reines Alkali hinzu, so löst dann Aether das Fett vollständig auf: unten sammelt sich eine klare Flüssigkeit, und obenauf die ätherische Fettlösung. (Bei Anwendung von kohlensaurem oder phosphorsaurem Alkali ist der Erfolg ähnlich, doch nicht so vollständig.) Anders zeigen sich aber die Fettkügelchen, wenn man unter dem Mikroskope Milch mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Natron versetzt: die Kügelchen werden dann verzerrt und rissig, während Fetttröpfchen aus denselben hervortreten; Aether löst dann das Fett leicht auf; aber die untere wässrige Flüssigkeit wird nicht klar, sondern sie bleibt trübe; das Mikroskop läßt noch sehr zahlreiche äußerst kleine Körnchen erkennen. Es ergiebt sich daraus deutlich, daß die Kügelchen nicht bloße Fetttröpfchen sind, sondern daß sie mit einer festen Hülle umgeben sind, die sie gegen die auflösende Kraft des Aethers schützt; wird diese Hülle aber durch Alkalien aufgelöst oder durch schwefelsaures Natron zum Zerreißen gebracht, so tritt das eingeschlossene Fett hier mit dem Aether in Berührung und wird gelöst. (B.)

Auch durch Kochen mit Essigsäure wird das Fett in Aether löslich gemacht. Milch mit concentrirter Lösung von schwefelsaurem Natron oder von Kochsalz geschüttelt, läßt sich fast klar filtriren.

Außer dem Fett enthält die Milch auch einen stickstoffhaltigen Stoff, das Casein, dem sie hauptsächlich ihre nahrhafte Beschaffenheit verdankt, ferner eine besondere Zuckerart, den Milchzucker, dann noch Albuminsubstanzen und mehrere Mineralsalze. Die relative Menge, worin diese Substanzen in der Milch vorkommen, ist aber höchst veränderlich, nicht nur

bei Thieren verschiedener Arten und Klassen, sondern auch bei denselben Individuen. Die Nahrung ist dabei von sehr großem Einflusse; der Fettgehalt erleidet dadurch die größten Schwankungen, ja er ist sogar bei einem und demselben Melken im Anfange geringer als am Ende. Der klar durchsichtige Theil der Milch, die Molken, zeigen eine viel beständigere Zusammensetzung; von einem und demselben Melken enthalten die verschiedenen Portionen in ihren Molken dieselben Bestandtheile in nicht merklich verschiedener Menge.

Die abgeschiedenen und vereinigten Fettkügelchen bilden die Butter.

Die Milch ist gewöhnlich alkalisch. Sie wird aber an der Luft, zumal bei warmem Wetter und Gewitterluft, sauer; es bildet sich nämlich in diesem Falle Milchsäure, welche das in der Milch gelöste Casein abscheidet; dieses umschließt die Milchkügelchen und es scheidet sich dann an der Oberfläche diese Masse weichkörnig ab. Man kann diesem Uebelstande leicht vorbeugen, ohne der Güte der Milch zu schaden, wenn man ihr 2—3 Tausendtel doppelt kohlensaures Natron zusetzt. Das Gerinnen der Milch erfolgt sogleich auf Zusatz von etwas Säure. Frische Milch wird beim Erhitzen nicht coagulirt, aber sie bedeckt sich an der Oberfläche mit einer weißen Haut, die aus einer Albuminsubstanz mit eingeschlossenen Milchkügelchen besteht; diese Decke hindert das Entweichen des gebildeten Wasserdampfes, der nun so lange zusammengehalten wird, bis er endlich plötzlich die Decke durchbricht und so ein heftiges Aufwallen veranlaßt.

§ 1700. Eine genaue Analyse der Milch erfordert viel Zeit und Sorgfalt. Man verdampft die Milch im Wasserbade in einer Porzellanschaale zur Trockne und wägt den bei 120° getrockneten Rückstand. Das Gewicht dieses Rückstandes beträgt bei guter Kuhmilch 11—12%. Man zieht denselben mit einer Mischung von Aether und Alkohol aus, wodurch nur das Fett aufgelöst wird. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wägt man das zurückgebliebene Fett. Das vom Aetherweingeist ungelöst zurückgelassene Gemenge von Casein, Milch-

zucker und Mineralsalzen wird getrocknet und noch einmal gewogen; durch Einäscherung eines Theiles findet man den Gehalt von unorganischen Salzen; zieht man vom Gesammtgewicht des eingeäscherten Gemenges das Gewicht der Asche ab, so erhält man den Gehalt an Casein und Milchzucker. Die Menge des letzteren läßt sich am genauesten auf optischem Wege bestimmen, da der Milchzucker ein beträchtliches Drehungsvermögen auf die Polarisationsebene des Lichtes ausübt. Zu diesem Zwecke bestimmt man das Drehungsvermögen a, welches ein bekanntes Gewicht p von Milchzucker ausübt, wenn es in 100 Cub. Centim. Wasser gelöst in einem 0,3 Meter langem Rohr geprüft wird. Man nimmt dann eine bestimmte Menge frische Milch, erhitzt sie auf 40—50°, setzt einige Cub. Centim. Essigsäure hinzu, um das Casein und das Fett abzuscheiden; aus der filtrirten Flüssigkeit werden mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd die Albuminsubstanzen gefällt. Die nun völlig klare filtrirte Flüssigkeit wird in einem 0,3 Meter langen Rohr auf ihr Drehungsvermögen a′ geprüft. Der Gehalt x ergiebt sich dann aus der Proportion:

$$a : a' = p \quad x;$$

x entspricht freilich nicht genau der Menge des Zuckers in 100 Cub. Cent. Milch, weil die Milch vor der optischen Untersuchung mit verschiedenen Flüssigkeiten versetzt wurde; hat man aber die Menge der zugesetzten Flüssigkeit genau bestimmt, so läßt sich leicht die nöthige Correction anbringen und so der Gehalt an Milchzucker genau bestimmen.

Das Casein wird aus der Differenz bestimmt.

§ 1701. Der Fettgehalt der Milch läßt sich sehr einfach und ziemlich genau mit Hülfe eines kleinen Instrumentes, welches man Lactoskop genannt hat, bestimmen. Das Verfahren gründet sich darauf, daß der Grad der Durchsichtigkeit verschiedener Milchsorten bei gleicher Dicke der Schichten, sehr nahe zu, in Verhältniß zu ihrem Fettgehalte steht. Das Lactoskop ist eine Art kleiner Lorgnette, die aus zwei flachen Gläsern besteht, welche sich mittelst eines sehr feinen Schraubenganges, der auf der Metallfassung der beiden Gläser ange=

bracht ist, sowohl einander nähern lassen bis zur Berührung, als auch allmählig von einander entfernen lassen. Der Abstand der beiden Gläser wird auf einer Kreistheilung angegeben, die auf den Fassungen angebracht ist. Ein kleiner am oberen Theile befestigter Trichter dient, um die Milch zwischen die beiden Gläser zu füllen, an der anderen Seite ist ein Griff, um den Apparat zu halten. Wenn die Gläser mit einander in Contact stehen, so muß die Theilung den Nullpunkt angeben; man gießt nun die Milch in den Trichter, entfernt die Gläser von einander durch Drehen der beweglichen Fassung, worauf die Milch zwischen die beiden Gläser herabsinkt. Man stellt sich nun in 1 Meter Abstand vor eine brennende Kerze und nähert die Gläser, bis die Flamme deutlich sichtbar wird; darauf entfernt man sie, bis die Flamme nicht mehr sichtbar ist. Der relative Gehalt verschiedener Milchproben an Fett wird ziemlich genau durch das Verhältniß der Abstände angegeben, bis zu denen die Gläser in dem Augenblicke kamen, als das Bild der Flamme erlosch.

Es ist schon oben erwähnt, daß die relative Menge der einzelnen Stoffe in der Milch von vielen Umständen, und vorzüglich von der Nahrung, abhängig ist, und das Ergebniß einer Milchanalyse kann eigentlich zwar nur für den einen bestimmten Fall als gültig Anwendung finden, dennoch läßt sich nach den Analysen der Milch von verschiedener Abstammung (von gesunden Thieren und Frauen bei passender gewöhnlicher Nahrung) ein wesentlich verschiedenes Verhältniß zwischen den einzelnen Bestandtheilen nicht verkennen, wie sich aus folgen- Analysen ergeben mag:

	Kuh.	Eselin.	Ziege.	Stute.	Hündin.	Frau.
Wasser	87,4	90,5	82,0	89,6	66,3	88,6.
Butter	4,0	1,4	4,5	Spuren	14,8	2,6
Milchzucker u. lösliche Salze . .	5,0	6,4	4,5	8,7	2,9	4,9
Casein, Albumin u. unlösliche Salze	3,6	1,7	9,0	1,7	16,0	3,9
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0.

Die Gesammtmenge der Salze fand man in der Frauenmilch 0,16—0,25%, in der Kuhmilch 0,55—0,85%; in der Milch der Hündin 1,2—1,5%. Nach neueren Analysen der unorganischen Stoffe in der Kuhmilch bestehen dieselben aus (B.):

Chlorkalium	14,18
Chlornatrium	4,74
Kali	23,46
Natron	6,96
Kalk	17,34
Magnesia	2,20
Eisenoxyd	0,47
Phosphorsäure . . .	28,04
Schwefelsäure	0,05
Kohlensäure	2,50
Kieselerde	0,06
	100,00.

§ 1702. Die nach der Geburt zuerst von den Brustwarzen gelieferte Milch nennt man Colostrum; dieses weicht in seinem Ansehn sehr ab von der nach einigen Tagen erscheinenden Milch; es ist weniger flüssig, von der Consistenz des Serum und gelblich gefärbt. Unter dem Mikroskop erkennt man darin Fettkügelchen, Schleim und unregelmäßig geformte Körnchen. Man schreibt dem Colostrum abführende Wirkungen zu, wodurch der Säugling von dem in ihm angehäuften Meconium befreit würde.

Milchzucker, $C^{24}H^{24}O^{24}$.

§ 1703. Um den Milchzucker zu erhalten, coagulirt man das Casein der Milch durch eine Säure und dampft dann das Filtrat gehörig ab, worauf sich der Milchzucker allmählig an den Wänden der Gefäße in halb durchsichtigen und sehr harten krystallinischen Rinden absetzt. Der weiße Milchzucker wird in der Schweiz als Nebenprodukt bei der Käsefabrikation nach Abscheidung der Butter und des Käses von der Milch aus den übrigbleibenden Molken (Schotten) gewonnen.

Der Milchzucker schmeckt angenehm süß; ihm verdankt die Milch ihren süßen Geschmack. Er dreht die Polarisationsebene nach rechts. Auf 120° erhitzt, verliert er ohne zu schmelzen 2 Aeq. Wasser; bei 150° verliert er noch 3 Aeq. Wasser. Seine Zusammensetzung entspricht dann der Formel $C^{24}H^{19}O^{19}$; dieselbe Zusammensetzung kommt auch dem Milchzucker in seiner Verbindung mit Bleioxyd zu. Der Milchzucker löst sich in 6 Th. kaltem Wasser und in 2 Th. siedendem Wasser; in Alkohol und Aether ist er unlöslich. Verdünnte Säuren verwandeln ihn in Traubenzucker. Mit Salpetersäure erhitzt liefert er Oxalsäure und Schleimsäure. Durch die Bildung dieser letzteren Säurc unterscheidet sich der Milchzucker sehr wesentlich von den bisher beschriebenen Zuckerarten. Der Milchzucker läßt sich durch geeignete Fermente und unter passenden Verhältnissen sowohl in Alkoholgährung, als auch in Milchsäure- und auch in Buttersäuregährung versetzen. Das Casein und die Albuminsubstanzen der Milch genügen, um alle diese verschiedenen Gährungen zu veranlassen. Wenn man frische Milch in einer Temperatur von 40° stehen läßt, so kommt der Milchzucker in alkoholische Gährung; setzt man aber die Milch vorher einige Zeit der Luft aus, so verändert sich das Casein und versetzt dann den Milchzucker in die Milchsäuregährung. Hierbei ist zu bemerken, daß die Milchsäure dieselbe Elementarzusammensetzung $C^6H^5O^5 . HO$ hat, wie der Milchzucker, wonach also der Milchzucker bei seiner Verwandlung in Milchsäure nur eine isomerische (oder eigentlich polymerische) Modification erleidet.

Casein.

§ 1704. Um das Casein aus der Milch darzustellen, versetzt man die abgerahmte Milch mit verdünnter Schwefelsäure; es fällt eine in saurem Wasser unlösliche körnige Verbindung von Schwefelsäure mit Casein nieder, die zugleich das meiste Fett mit einschließt. Man preßt den Niederschlag gut aus, wäscht ihn mit destillirtem Wasser ab und löst ihn in einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron wieder auf. Die

dickliche trübe Lösung läßt man in einem nicht zu hohen Gefäße einige Zeit in einer Temperatur von 20—25° stehen, wo sich dann das Fett an der Oberfläche ablagert. Mittelst eines Hahns oder eines Hebers scheidet man die untere wässrige Flüssigkeit vom abgeschiedenen Fett und fällt daraus das Casein von Neuem durch verdünnte Schwefelsäure. Der Niederschlag wird wieder ausgepreßt und mit kohlensaurem Natron behandelt; wenn dies Verfahren dreimal wiederholt ist, so befreit man das zum dritten Mal gefällte schwefelsaure Casein durch Ausziehen mit Aetherweingeist leicht vom letzten Rückhalt an Fett, was sonst sehr schwer hält. Durch wiederholtes Auskochen mit Wasser läßt es sich dann völlig von Schwefelsäure befreien. Das hierbei aufgelöste Casein kann durch vorsichtige Neutralisation der sauren Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron wieder gefällt werden. Jenes so gereinigte Casein betrachtet man als eine einfache organische Substanz, obgleich wir bisher kein scharfes Merkmal dafür kennen, daß es rein und ungemengt ist.

Das Casein ist eine weiße Substanz, die in ihrem Ansehen dem gepulverten coagulirten Eiweiß gleicht. Es ist geruchlos und geschmacklos, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Es röthet Lakmuspapier. Mit Lösungen von reinen, kohlensauren und phosphorsauren Alkalien giebt es neutral reagirende Lösungen; auch in Auflösungen von Salmiak, Salpeter und anderen neutralen Alkalisalzen löst es sich leicht auf; durch Säuren (auch Essigsäure) wird es aus diesen Lösungen gefällt. Wird das Casein aber in alkoholischer Kalilösung aufgelöst, so wird es durch Säuren nicht gefällt, nur Gerbsäure fällt es sowohl aus wässrigen, als auch aus alkoholischen Lösungen; dagegen schlägt Ferrocyankalium das Casein aus alkalischer Lösung nicht nieder, die neutrale Lösung wird nur unbedeutend getrübt, die Lösungen in Essigsäure, so wie die des mit Säuren verbundenen Caseins in reinem Wasser werden aber stark gefällt, wie andere Proteinstoffe. Die alkalischen Caseinlösungen werden von Chlorcalcium, schwefelsaurem Kalk und schwefelsaurer Magnesia beim Erhitzen gefällt. Das durch

Essigsäure gefällte Casein ist in überschüssiger Essigsäure schwer löslich und wird aus dieser Lösung durch Mineralsäuren gefällt. Das durch überschüssige Schwefelsäure oder Salzsäure in Verbindung mit diesen Säuren gefällte Casein ist in reinem Wasser langsam löslich, leichter in Alkohol. (B.)

Die Resultate der Elementaranalysen des Caseins stimmen zwar nicht genau mit einander überein, wie sich dies wohl bei einem Stoffe erwarten läßt, dessen Reinheit durch keine scharfen Charaktere bezeichnet wird, doch weichen die gefundenen Zahlen nur wenig von folgenden ab (B.):

Kohlenstoff	53,9
Wasserstoff	7,1
Stickstoff	15,7
Sauerstoff	22,3
Schwefel	1,0
	100,0.

Die Butterbereitung.

§ 1705. Die Butter ist nichts anderes als ein Aggregat von den Fettkügelchen der Milch. Man bereitet sie aus dem Rahm, der sich beim Stehen der Milch bald an der Oberfläche abscheidet. Dieser Rahm wird dann in Butterfässern, die in verschiedenen Gegenden sehr verschiedene Formen haben, weiter verarbeitet. Eine der bessern Formen ist die, wo eine kleine Tonne sich um ihre horizontale Achse dreht, an der innen mehrere Flügel befestigt sind. Dies Tönnchen hat eine gut verschließbare Oeffnung. Man versetzt dies kleine Faß in sehr mäßig rasche Drehung, dabei kleben die kleinen Fettkügelchen allmählig zusammen und nach einiger Zeit scheiden sich Klümpchen von Butter aus der mehr wässrigen Flüssigkeit, der sogenannten Buttermilch, aus, worin noch Casein und Milchzucker enthalten sind. Man befestigt dann an die Stelle der Thüre ein Stück nicht zu dichten Musselin, der durch ein Drahtnetz festgehalten wird. Nach einigen sehr langsamen Drehungen ist alle Buttermilch ausgeflossen, man schüttet reines Wasser

hinein und dreht von Neuem und läßt dieses abfließen, und wäscht wiederholt mit reinem Wasser, bis das letzte Wasser klar abfließt. Die Butter ist nun in eine Masse vereinigt und läßt sich leicht aus dem Butterfaß herausnehmen. Die reine Butter ist als ein Gemenge von Margarin und Elain mit etwas Butyrin, Caprin und etwas Capronin zu betrachten.

Die gute Qualität der Butter hängt nicht bloß von der Güte der Milch, sondern auch von der Bereitungsweise ab; es ist sehr wichtig, daß der Rahm frisch verarbeitet wird, was freilich nur in großen Landwirthschaften ausführbar ist; denn in kleineren ist man genöthigt, den Rahm von mehreren Tagen zu sammeln, bis man genug zu einem Male hat. Je besser die Butter von Buttermilch befreit ist, um so besser hält sie sich. Die in der Milch enthaltenen Proteinstoffe verändern sich zuerst und veranlassen saure Gährungen, wobei Buttersäure und andere flüchtige Säuren entstehen, die den unangenehmen Geruch und Geschmack der ranzigen Butter veranlassen. Die Zersetzung jener Substanzen läßt sich durch Zusatz von Chlornatrium oder durch das Einsalzen der Butter bedeutend verzögern.

Die Käsefabrikation.

§ 1706. Der Käse ist ein Gemenge von coagulirtem Casein und von Butter in wechselnden Verhältnissen. Gewöhnlich wird zur Bereitung der Käse abgerahmte Milch benutzt, die also schon einen beträchtlichen Theil ihres Fettgehaltes verloren hat. Wurde das abgeschiedene Gemenge gehörig gepreßt, so ist der Käse hart, durchscheinend, gelblich und von Fettglanz, der von der darin enthaltenen Butter herrührt, die sich durch Aether leicht ausziehen läßt. Die Gerinnung des Caseins, (welches dabei Fettkügelchen mit einschließt) läßt sich auch dadurch bewirken, daß man die warme Milch einige Zeit mit der Schleimhaut von Kälbermagen, dem sogenannten Lab, in Berührung läßt. Man hat den wirksamen Stoff des Lab Chymosin genannt, ohne indessen über das Wesen dieses Stoffes und seine Wirkungsweise etwas Näheres zu wissen. Man erhält die Temperatur auf 25—30°, das Casein scheidet sich als eine

dicke Masse ab, man rührt fortwährend, bis die Masse die gehörige Consistenz angenommen hat. Man hebt den ausgeschiedenen Käse auf einem starken leinenen Tuche aus dem Kessel, legt die weiche Masse in eine Form und läßt abtropfen. Soll fester Käse bereitet werden, der sich zur längern Aufbewahrung eignet, so muß die weiche feuchte Masse durch starkes Auspressen möglichst von anhängender und eingeschlossener Flüssigkeit befreit werden. Die ausgepreßten frischen Käse werden in einem kühlen Keller auf Bretter gelegt, wo man sie längere oder kürzere Zeit sich selbst überläßt, sie werden aber hier häufig mit Kochsalz bestreut und eingerieben.

Die Verschiedenheit der einzelnen Arten von Käse hängt theils von der Beschaffenheit der dazu verwandten Milch ab, theils auch von der Menge Rahm, die noch auf der Milch gelassen wurde, theils aber von dem Verfahren bei der Abscheidung und der weiteren Behandlungsweise des Käse.

Die Excrete beim animalischen Stoffwechsel.

§ 1707. Eine große Anzahl von Stoffen, die entweder schon in den genossenen Speisen und Getränken enthalten waren, oder erst beim Stoffwechsel im Körper gebildet sind, werden nicht vom Organismus assimilirt, sondern ausgeschieden. Wasser wird theils durch den Harn, theils mit den Excrementen, theils durch den Schweiß, theils auch durch die Respiration aus dem Körper entleert. Im Harn sind viele Produkte des Stoffwechsels im Organismus aufgelöst. Die Excremente des Darmkanals enthalten neben unlöslichen auch in Wasser lösliche Stoffe. Endlich entwickeln sich häufig bei den Vorgängen im Magen und im Darmkanal die sogenannten Darmgase.

Wir haben hier also zu beachten:

1) Den Harn;
2) Die Excremente oder faeces;
3) Die Darmgase;
4) Den Schweiß;
5) Die Respirationsgase.

Da diese letzteren schon oben ausführlich beschrieben sind, so haben wir uns hier nur noch mit den vier ersten zu beschäftigen.

Harn.

§ 1708. Der Harn bildet sich auf Kosten des Blutes durch eine eigenthümliche Zerlegung, welche dieses in den Nieren erleidet. Seine Zusammensetzung ist bei den verschiedenen Thieren sehr verschieden, was hauptsächlich von der Nahrung abhängt. Bei den fleischfressenden Säugethieren enthält der Harn außer den unorganischen Salzen, den eiweißartigen und schleimigen Körpern. zwei Substanzen, von denen wir noch nicht gesprochen haben, den Harnstoff und die Harnsäure. Der Harnstoff bildet darin oft allein mehr als die Hälfte der festen Bestandtheile.

Der Harn der Herbivoren enthält viel weniger Harnstoff, dagegen eine beträchtliche Menge einer eigenthümlichen Säure, der Hippursäure. Der Harn aller hungernden Säugethiere ist von sehr ähnlicher Beschaffenheit und nähert sich in seiner Zusammensetzung wieder dem der Carnivoren, was leicht begreiflicher Weise daher kommt, daß das Thier im ausgehungerten Zustande nur auf Kosten seiner eignen Körperbestandtheile lebt.

Die Vögel und die Fische haben kein besonderes Organ zur Ausleerung des Harns, sondern er wird hier zugleich mit den Excrementen entleert. Der Harn der Batrachier ist sehr flüssig, enthält aber nur Spuren von Harnstoff; der der Reptilien ist beinahe fest und besteht zum großen Theile aus Harnsäure.

Die von dem nämlichen Säugethiere ausgeleerte Menge Harn ist sehr veränderlich je nach der Nahruug; und bei der nämlichen Nahrung ändert sich die Menge wieder nach der umgebenden Temperatur, dem Zustande der Ruhe oder der Bewegung, sowie nach dem pathologischen Zustande des Thieres. Das Volumen des ausgeleerten Harns ist in derselben Zeit

um so größer, als die Ausdünstung schwächer ist; folglich sind, bei übrigens gleichen Verhältnissen, die Harnausleerungen während des Winters reichlicher als im Sommer, im kalten Klima stärker als im heißen. Die chemische Zusammensetzung des Harns ist nicht weniger veränderlich bei ein und demselben Individuum. Der während der Verdauung gebildete Harn ist immer reicher an Harnstoff. Ein erwachsener Mensch erzeugt in 24 Stunden durchschnittlich 30—40 Grammen Harnstoff, der mit dem Harne ausgeleert wird.

Wir wollen nun die organischen Hauptbestandtheile, welche sich im Harn der Thiere finden, etwas genauer beschreiben, da sie nicht allein für den Physiologen von großem Interesse sind, sondern auch für den Chemiker, indem sie sehr vieler merkwürdiger Umwandlungen fähig sind.

Harnstoff, $C^2H^4N^2O^2$.

§ 1709. Um den Harnstoff aus dem Harne zu gewinnen, dampft man frischen Harn bis auf $\frac{1}{10}$ seines Volums ab, läßt erkalten und gießt nach und nach Salpetersäure, die von salpetriger Säure vollkommen frei ist, hinzu, bis sich kein Niederschlag mehr bildet. Der Harnstoff verbindet sich so mit der Säure zu salpetersaurem Harnstoff, der in der Kälte sehr wenig löslich ist und sich in kleinen Krystallen ausscheidet. Man sammelt die Krystalle auf einem Filter, wäscht sie mit wenigem kalten Wasser und preßt sie zwischen Fließpapier. Die noch gefärbten Krystalle löst man wieder auf in kochendem Wasser, kocht die Lauge einige Augenblicke mit, durch Chlorwasserstoffsäure von den Kalksalzen befreitem, Beinschwarz und läßt das Salz durch Abkühlung wieder krystallisiren.

Um den salpetersauren Harnstoff vollkommen rein zu erhalten, muß man ihn mehrere Male umkrystallisiren. Den salpetersauren Harnstoff zersetzt man hierauf durch Behandlung seiner Auflösung mit kohlensaurem Baryt, wodurch der Harnstoff frei wird und in der Flüssigkeit neben dem sich bildenden salpetersauren Baryt aufgelöst bleibt. Man verdunstet die Lauge

bis zur Trockniß und behandelt den Rückstand mit kochendem Alkohol, der nur den Harnstoff auflöst, aus welcher Lösung letzterer durch Abkühlung oder Verdunsten in langen prismatischen Krystallen anschießt.

Der Harnstoff kann auch künstlich dargestellt werden und zwar durch Vereinigung von Cyansäure $C^2NO.HO$ mit Ammoniak NH^3; das cyansaure Ammoniak $(NH^4O.C^2NO)$ hat dieselbe Elementarzusammensetzung, wie der Harnstoff, und setzt sich in Wasser unmittelbar um in den isomeren Harnstoff. Man hat auf diese merkwürdige Umbildung ein sehr einfaches Verfahren zur Bereitung von Harnstoff gegründet, wodurch es möglich ist, diesen sehr rein und in großer Menge zu erhalten. In einer Retorte erhitzt man ein inniges Gemenge von 28 Th. entwässertem Kaliumeisencyanür und 14 Th. Mangansuperoxyd bis zur anfangenden Rothglühhitze, wobei sich cyansaures Kali bildet (§ 1504). Man löst dieses Salz in Wasser, fügt schwefelsaures Ammoniak hinzu, verdunstet zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Alkohol, welcher das in Harnstoff umgewandelte cyansaure Ammoniak auflöst und das schwefelsaure Kali zurückläßt. Die alkoholische Lösung liefert beim Abdampfen schöne Krystalle von Harnstoff. Der Harnstoff ist eine farb- und geruchlose Substanz, von kühlendem Geschmack, sehr leicht löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol und fast unlöslich in Aether. Seine Lösungen reagiren nicht auf Lakmus; er verbindet sich aber mit vielen Säuren und bildet krystallisirbare Salze, die nach denselben Gesetzen zusammengesetzt sind, wie die der organischen Basen. Der Harnstoff zeigt demnach den Unterschied mit den Alkaloiden, daß er sich nicht mit allen Säuren ohne Unterschied verbindet; so verbindet er sich nicht mit Milchsäure, deren saure Eigenschaften doch deutlich ausgesprochen sind. Er schmilzt bei 120° ohne sich zu verändern, bei einer höheren Temperatur zersetzt er sich aber in freiwerdendes Ammoniak und in Cyanursäure, die in der Retorte zurückbleibt. Erhitzt man die Cyanursäure noch weiter, so verwandelt sie sich in ihre isomere Modification, Cyansäure, welche überdestillirt. Auf diese Weise hat man den

Harnstoff wieder zerlegt in Ammoniak und Cyansäure, die unter Mitwirkung von Wasser wieder Harnstoff bilden. Ein Theil Harnstoff bildet sich immer wieder in dem Retortenhalse, weil die Cyansäure, in dem Augenblicke ihrer Destillation, dort mit dem Ammoniak zusammentrifft, welches sich in der ersten Periode der Zersetzung entwickelt hat. Der Harnstoff verbindet sich mit mehreren Metalloxyden, vorzüglich mit Bleioxyd, welches er auflöst; er bildet auch bestimmte und krystallisirbare Verbindungen mit Chlornatrium, Chlorammonium, Quecksilberchlorid, salpetersaurem Silberoxyd, u. a. Untersalpetersäure zerstört den Harnstoff schnell und zerlegt ihn in Kohlensäure und Stickstoff; feuchtes Chlor bewirkt die nämliche Zersetzung. Salpetersaures Quecksilberoxyd, in Salpetersäure gelöst, zersetzt den Harnstoff auch bei Siedhitze in Kohlensäure und Stickstoff. Man kann diese Reaktion, da die andern Harnbestandtheile bei dieser Behandlung keine Kohlensäure entwickeln, dazu benutzen, die Menge des in einem Harne enthaltenen Harnstoffs höchst genau zu bestimmen und genügt es dazu, die entweichende Kohlensäure in einem mit concentrirter Aetzkalilauge gefüllten und vorher gewogenen Kugelapparate aufzufangen; die Vergrößerung des Gewichts des Apparates mit der Zahl 1,371 multiplicirt giebt das Gewicht des Harnstoffs.

Wird eine Lösung von Harnstoff in einer zugeschmolzenen Glasröhre bis 140° erhitzt, so setzt er sich in kohlensaures Ammoniak um, indem er sich die Elemente von vier Aequivalenten Wasser assimilirt,

$$C^2H^4N^2O^2 + 4HO = 2(NH^4O.\ CO^2).$$

Ein längeres Kochen mit kaustischen Alkalien oder Mineralsäuren bringt dieselbe Zersetzung hervor. Endlich ist der im Harn gelöste Harnstoff derselben Zersetzung unterworfen, wenn man den Harn einige Tage sich selbst überläßt; sie wird dann hervorgebracht durch die eiweißartigen Substanzen im Harn, die den Harnstoff in eine besondere Gährung versetzen. In Folge dieser Zersetzung ist faulender Harn stark ammoniakalisch.

Salpetersaurer Harnstoff bildet sich durch direkte Vereinigung des Harnstoffs mit Salpetersäure; wir haben ge-

sehen, daß er sich in kleinen Krystallen niederschlägt, wenn man in eine concentrirte Lösung von Harnstoff Salpetersäure gießt. Wendet man dabei Wärme an, so krystallisirt der salpetersaure Harnstoff während des Erkaltens in schönen Krystallen. Dieses Salz hat die Formel: $(C^2H^4N^2O^2.\ HO).\ NO^5$; es löst sich in 10 Theilen kalten Wassers.

Oxalsaurer Harnstoff ist in kaltem Wasser noch weniger löslich, als salpetersaurer; seine Formel ist: $(C^2H^4N^2O^2.\ HO).\ C^2O^3$.

Der Harnstoff absorbirt unmittelbar Chlorwasserstoffgas und vereinigt sich damit zu chlorwasserstoffsaurem Harnstoff: $C^2H^4N^2O^2.\ HCl$, der in Wasser sehr löslich ist.

Harnsäure, $C^{10}H^4N^4O^6$.

§ 1710. Der normale Menschenharn enthält gewöhnlich auf 30 Theile Harnstoff 1 Theil Harnsäure, welches Verhältniß jedoch nach der Nahrung sehr veränderlich ist. Da die Harnsäure in Wasser sehr wenig löslich ist, so setzt sie sich oft während des Erkaltens des Harns ab, in Form kleiner körniger, gewöhnlich röthlich gefärbter Krystalle. Die Excremente der Vögel und Schlangen enthalten sehr beträchtliche Mengen davon. Der Guano, welchen man seit einigen Jahren als Dünger in der Landwirthschaft anwendet, der übrigens nur aus Excrementen von Seevögeln gebildet ist, enthält auch eine bedeutende Menge Harnsäure. In den Laboratorien bereitet man die Harnsäure gewöhnlich aus den Excrementen der Riesenschlange. Zu diesem Zwecke erhitzt man die gepulverten Excremente mit einer Lösung von Potasche, die Harnsäure und einige andere Substanzen auflöst. Man filtrirt die Lauge und gießt einen Ueberschuß von Chlorwasserstoffsäure hinzu; die Harnsäure schlägt sich fast vollständig nieder, da sie gegen 1000 Th. Wasser zur Lösung bedarf. Man reinigt diese Säure durch mehrmals wiederholte Lösung derselben in Alkalien und Fällung durch Chlorwasserstoffsäure.

Die reine Harnsäure bildet kleine krystallinische, weiße Blättchen, die sich weich anfühlen und weder Geruch noch Geschmack haben. Sie röthet Lakmus schwach und verbindet sich mit allen Basen; nur die harnsauren Alkalien sind löslich. Diese Säure ist in Alkohol und Aether unlöslich.

§ 1711. Oxydirende Mittel zerlegen die Harnsäure auf eine höchst merkwürdige Art; man hat so eine Menge neuer Körper erhalten, die wir hier nur kurz erwähnen können. Erhitzt man Wasser, worin Harnsäure suspendirt ist, mit Bleisuperoxyd, so löst sich die Harnsäure unter reichlicher Entwickelung von Kohlensäure auf und aus der Lösung setzt sich durch Abkühlung eine neutrale Substanz ab: $C^4H^3N^2O^3$, die man schon früher in der Amniosflüssigkeit der Kuh gefunden und **Allantoin** genannt hatte. Dieser Körper krystallisirt in weißen Prismen, die in siedendem Wasser viel löslicher sind, als in kaltem. Mit Salpetersäure erhitzt giebt es eine beträchtliche Menge von salpetersaurem Harnstoff; mit Chlorwasserstoffsäure bildet sich chlorwasserstoffsaurer Harnstoff; in beiden Fällen entsteht zugleich eine eigenthümliche Säure, die **Allantursäure**, $C^{10}H^7N^4O^9$, welche auch beim Kochen von Harnsäure oder Allantoin mit Wasser und Bleisuperoxyd entsteht.

Wenn man Harnsäure mit vier Gewichtstheilen Salpetersäure von 1,4 specifischem Gewichte erhitzt, so löst sich die Harnsäure unter Aufbrausen auf und die Lösung liefert beim Erkalten einen krystallisirten Körper, das **Alloxan**: $C^8H^4N^2O^{10}$, der Lakmus röthet. Behandelt man dieses in der Kälte mit Alkalien, so setzt es sich in eine Säure um, **Alloxansäure**, C^4HNO^4, welche in Nadeln krystallisirt und feste Salze bildet. Der alloxansaure Baryt, welchen man durch Erhitzen eines Gemisches von Alloxan und einem Ueberschuß von Baryt bis zu 60° direkt bereiten kann, zersetzt sich bei Siedhitze in kohlensauren Baryt und in ein neues Barytsalz, den **mesoxalsauren Baryt**, $2BaO. C^3O^4$, von dem man die Säure durch Schwefelsäure trennen kann. Die krystallisirte Mesoxalsäure hat die Formel: $C^3O^4. 2HO$; die zwei Aequivalente Wasser sind basisches Wasser und die wasserfreie Säure, so wie sie in

in den Salzen enthalten ist, besteht nur aus Kohlenstoff und Sauerstoff.

Kocht man Alloransäure einige Zeit mit Wasser, so wird Kohlensäure frei und die Alloransäure zerfällt in zwei Körper: Leukotursäure, $C^6H^3N^2O^6$, die sich während des Erkaltens der Flüssigkeit fast vollständig niederschlägt in kleinen, weißen, körnigen Krystallen; und Difluan, $C^6H^4N^2O^5$; ein neutraler Körper, sehr leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in absolutem Alkohol; behandelt man ihn mit Salpetersäure, so giebt er Alloxan.

Wenn man endlich eine Lösung von Alloxan mit einem Ueberschuß von Ammoniak zum Sieden erhitzt, so bildet sich eine gelbe, stickstoffhaltige Säure, die Mykomelinsäure, $C^{16}H^{10}N^8O^{10}$; fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in siedendem Wasser. Sie bildet mit den Basen gelbe Salze.

Wir haben gesehen, daß, wenn man Harnsäure mit dem vierfachen Gewicht Salpetersäure erhitzt, man Alloxan erhält. Verdoppelt man die Menge der Salpetersäure und verlängert man die Einwirkung derselben, oder erhitzt man Alloxan mit Salpetersäure, so bildet sich ein neuer Körper, Parabansäure $C^6N^2O^4 . HO$, die in der Lösung bleibt, sich aber durch Verdunsten derselben in farblosen krystallinischen Schuppen ausscheidet.

Die Parabansäure, mit einem Ueberschuß von Ammoniak erhitzt, verwandelt sich in Oralursäure, $C^6N^2H^3O^7 . HO$, die selbst durch längeres Kochen mit Wasser in Oralsäure und oralsauren Harnstoff zerfällt.

Läßt man nach einander schweflige Säure und Ammoniak auf Alloxan wirken, so entsteht eine neue Säure von sehr complicirter Zusammensetzung, Thionursäure, $C^8H^2N^3O^{14}S^2$. Zu diesem Zwecke fügt man zu einer wässrigen, concentrirten Lösung von Alloxan schweflige Säure, bis die Lösung danach riecht; man sättigt dann mit kohlensaurem Ammoniak, gießt Aetzammoniak zu der Flüssigkeit und erhitzt sie zum Sieden; beim Erkalten krystallisirt das thionursaure Ammoniak heraus. Aus der Lösung dieses Salzes fällt man durch essigsaures

Blei thionursaures Blei, woraus man durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff die Thionursäure frei erhält. Sie krystallisirt in kleinen Nadeln, welche Lakmus stark röthen. Fügt man zu einer kochenden Lösung von thionursaurem Ammoniak Chlorwasserstoffsäure, so scheiden sich kleine, seidenglänzende, sehr feine Nadeln von einer neuen Substanz aus, von Uramil, $C^8H^6N^3O^6$, das in heißem Wasser sehr wenig löslich und in kaltem Wasser fast unlöslich ist, sich aber leicht in Ammoniak löst. Seine ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft purpurroth und setzt hierauf grüne, metallglänzende, krystallinische Nadeln ab. Salpetersäure verwandelt das Uramil in Alloxan. Wenn man der Lösung des thionursauren Ammoniaks Schwefelsäure zusetzt, so erhält man nicht Uramil, sondern Uramilsäure, $C^{16}H^{10}N^5O^{15}$, welche sich während des Verdunstens im Wasserbade in prismatischen Krystallen oder seidenglänzenden Nadeln absetzt, viel leichter in heißem als in kaltem Wasser löslich. Die Uramilsäure bildet mit den Basen krystallisirbare Salze.

Behandelt man Harnsäure mit Chlorwasser, oder erhitzt man sie mit 32 Theilen Wasser bis zum Sieden des letzteren und fügt dann tropfenweise Salpetersäure hinzu, bis die Harnsäure gelöst ist, so verwandelt sie sich in einen neutralen Körper, Alloxantin, $C^8H^5N^2O^{10}$. Während des Verdunstens der Flüssigkeit scheidet es sich in farblosen oder schwach gelblichen Krystallen aus, die sich bei Zutritt der Luft und Gegenwart von Ammoniak roth färben und einen metallischen Glanz annehmen. Oxydirende Körper verwandeln das Alloxantin in Alloxan; umgekehrt erhält man Alloxantin, wenn man Alloxan mit reducirenden Körpern behandelt, vorzüglich mit Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür, Zink unter Mitwirkung von Chlorwasserstoffsäure.

Wenn Alloxan durch Schwefelwasserstoff in Alloxantin umgewandelt ist, und die Lösung unter fortwährendem Hineinleiten von Schwefelwasserstoff zum Sieden erhitzt wird, so erhält man eine neue Säure, Dialursäure, $C^8H^4N^2O^8$, die sich beim Erkalten in Krystallen ausscheidet; sie hat sehr starke

saure Eigenschaften. Aus den meisten von der Harnsäure herstammenden Produkten bildet sich bei Gegenwart von Ammoniak ein neutraler Körper, das Murexid, $C^{12}H^6O^5O^6$, merkwürdig durch seine schöne rothe Farbe. Um es leicht darzustellen löst man in kochendem Wasser 1 Theil Alloxan und 2,7 Theile Alloxantin zusammen auf und gießt, sobald die Lösung bis auf 70° abgekühlt ist, kohlensaures Ammoniak hinzu, ohne einen Ueberschuß davon anzuwenden. Es setzt sich dann eine reichliche Krystallisation von Murexid aus der Lauge ab. Das Murexid ist in Wasser wenig löslich, färbt es aber intensiv purpurroth; seine Krystalle sind roth und zeigen den grünlichen Reflex der Cantharidenflügel. Es ist in Alkohol und Aether unlöslich.

Das Murexid wird durch Alkalien und durch Säuren in mehrere Produkte zerlegt, worunter man Harnstoff, Alloxan, Alloxantin und eine neue krystallinische Substanz, Murexan, $C^6H^4N^2O^5$, unterschieden hat. Das Murexan krystallisirt in kleinen, seidenglänzenden, farblosen Flittern, die in Wasser fast unlöslich sind. Der Einwirkung von Luft und von ammoniakalischen Dämpfen ausgesetzt, verändert es sich in Murexid und nimmt dabei eine schöne rothe Farbe an. Es ist dies eine der beim farblosen Orcin vorkommenden analoge Erscheinung, welches sich unter den nämlichen Einflüssen in das gefärbte Orcein umwandelt.

Wenn man eine Lösung von Alloxantin in Chlorwasserstoffsäure durch Kochen schnell eindampft und erkalten läßt, so setzen sich aus der Lösung Krystalle einer neuen Säure ab, Alliturſäure $C^6H^2N^2O^3.HO$. Wenn man statt Chlorwasserstoffsäure verdünnte Salpetersäure anwendet und sobald das Alloxantin gelöst ist, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff behandelt, so erhält man Alloxan, welches sich abscheidet. Aus der decantirten, mit Salpetersäure vermischten, Flüssigkeit scheidet sich ein ammoniakalisches Salz aus, gebildet durch eine neue Säure, Dilitursäure, deren Zusammensetzung man noch nicht kennt.

§ 1712. Die flüchtige Aufzählung, welche wir so eben von den zahlreichen Produkten, die man bis auf den heutigen Tag von der Harnsäure abgeleitet hat, gemacht haben, ist wohl sehr geeignet, die außerordentliche Veränderlichkeit von gewissen organischen Moleculargruppen zu zeigen.

Hippursäure, $C^{18}H^{8}NO^{5}.\,HO$.

§ 1713. Die Hippursäure kommt im Harn der Herbivoren und in dem von kleinen Kindern vor. Um sie darzustellen, dampft man frischen Pferdeharn bis auf ein Achtel seines Volumens ein und gießt Chlorwasserstoffsäure hinzu; aus der, sich selbst überlassenen Flüssigkeit scheiden sich gefärbte Krystalle von unreiner Hippursäure aus. Man löst diese Krystalle wieder in siedendem Wasser auf und entfärbt die Lösung durch Thierkohle; beim Erkalten scheiden sich prismatische, weiße Krystalle von sehr reiner Hippursäure aus. Sie ist in heißem Wasser viel löslicher, als in kaltem; sie löst sich in Alkohol in großer Menge, aber ist fast unlöslich in Aether. Sie bildet mit Basen Salze, die durch ihre schönen Krystallisationen merkwürdig sind. Aus der Hippursäure wird unter sehr vielen Umständen Benzoesäure ausgeschieden. Beim Erhitzen schmilzt sie zuerst, dann zersetzt sie sich unter Bildung von Cyanwasserstoffsäure, von Benzoesäure, die reichlich sublimirt, und vieler anderer Substanzen, deren Natur man noch nicht kennt.

Wenn man eine Lösung von Hippursäure mit starken Säuren kocht, so erleidet die Hippursäure eine höchst merkwürdige Zersetzung, welche wir schon früher erwähnt haben (§ 1663); sie zerfällt in Glycin und in Benzoesäure:

$$C^{18}H^{8}NO^{5}.\,HO + 2\,HO = C^{14}H^{5}O^{3}.\,HO + C^{4}H^{4}NO^{3}.\,HO.$$

Die Hippursäure liefert ebenfalls Benzoesäure, wenn man sie mit oxydirenden Mitteln behandelt, wenn man, z. B. ihre wässrige Lösung mit Bleisuperoxyd kocht, oder mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd, wobei sich zugleich Kohlensäure entwickelt. Sie giebt auch Benzoesäure, wenn man sie mit Schwefelsäure über 120° erhitzt. Endlich erleidet die Hippur-

säure unter dem Einflusse gewisser Fermente eine Zersetzung, wobei Benzoesäure gebildet wird. Diese Fermente kommen natürlich in dem Harne der Herbivoren vor; überläßt man Pferdeharn der Fäulniß und concentrirt ihn dann durch Eindampfen, so erhält man eine reichliche Krystallisation von Benzoesäure. Dies ist ein vortheilhaftes Verfahren die letztere Säure zu bereiten; sie ist selbst oft fertig gebildet, wenn auch in geringer Menge, im Harn der Herbivoren enthalten.

Die Benzoesäure verwandelt sich dagegen auch leicht im thierischen Stoffwechsel in Hippursäure. Wenn man eine kleine Menge Benzoesäure, mit der Nahrung gemischt, verschluckt, so findet man in dem von der Verdauung dieser Nahrung herrührendem Harne eine ansehnliche Menge von Hippursäure. Der Menschenharn enthält im normalen Zustande fast immer eine sehr geringe Menge von Hippursäure.

Harnanalyse.

§ 1714. Man bestimmt im Menschenharn gewöhnlich nur den Harnstoff, die Harnsäure und die Salze; die andern Stoffe, als: das Kreatin, die Hippursäure, die eiweißartigen Körper, sind darin meistens in zu geringer Menge enthalten, als daß man eine genaue quantitative Bestimmung davon machen könnte.

Um den Harnstoff zu erhalten dampft man den Harn bei einer niedrigen Temperatur ein, versetzt dann mit Alkohol, der den Harnstoff mit einer kleinen Menge unbestimmter Materie auflöst; die Harnsäure, nebst den harnsauren und unorganischen Salzen, bleibt im Rückstande. Man verdampft bei einer sehr gelinden Wärme zur Trockne, nimmt es mit ein wenig verdünnter Salpetersäure auf und verdunstet wieder; den zurückbleibenden salpetersauren Harnstoff wägt man. Es ist jedoch immer zu befürchten, daß ein Theil Harnstoff bei dieser Verdampfung zerstört werde, weil sich ein wenig salpetrige Säure bilden kann, durch die Einwirkung der fremden organischen Materien auf die Salpetersäure, und wir haben gesehen (§ 1709),

daß die salpetrige Säure den Harnstoff mit größter Leichtigkeit zerstört.

Es ist darum genauer das Gewicht des Harnstoffes aus der Menge Kohlensäure zu bestimmen, welche sich entwickelt, wenn man ein bekanntes Gewicht von Harn durch eine, aus salpetersaurem Quecksilberoxyd und salpetersaurem Quecksilberoxydul gemischte Lösung zersetzt. (§ 1709.)

Um die Harnsäure abzuscheiden, gießt man auf den in Alkohol unlöslichen Rückstand des Harns Chlorwasserstoffsäure und fügt dann eine genügende Menge von schwachem Alkohol hinzu, worin sich die unorganischen Salze vollkommen lösen, während die Harnsäure allein zurückbleibt und nach dem Trocknen gewogen wird.

Die unorganischen Salze erhält man durch Abdampfen einer anderen Portion von Harn und Einäscherung des Rückstandes. Man muß dabei auf die Veränderungen Rücksicht nehmen, welche die ursprünglichen Salze durch die Röstung erlitten haben können.

Wir haben gesagt, daß der Harnstoff mehr als die Hälfte des Rückstandes ausmache, den der Harn beim Verdampfen zurückläßt; da nun diese Substanz ein Drittel ihres Gewichts Stickstoff enthält, so sieht man, daß der größte Theil des Stickstoffs der Nahrungsmittel sich darin enthalten befindet. Das Verhältniß des Harnstoffs und der Harnsäure im Harn ist viel größer bei einer animalischen, als bei einer vegetabilischen Kost.

§ 1715. Der Harn erleidet in verschiedenen Krankheiten beträchtliche Abänderungen und seine Prüfung giebt dem Arzte schätzbare Mittel an die Hand, um die im Stoffwechsel eingetretenen Veränderungen wieder zu erkennen.

In einer eigenthümlichen Krankheit, Harnruhr genannt, enthält der Harn eine beträchtliche Menge eines gährungsfähigen Zuckers, diabetischer Zucker genannt, der mit Glykose identisch zu sein scheint. Die mit dieser Krankheit behafteten Personen leiden beständig Durst, trinken viel und entleeren beträchtliche Mengen von Harn. Um den Zucker abzuscheiden, dampft man den Harn im Wasserbade ein und nimmt den

Rückstand mit schwachem Alkohol auf, der den Zucker auflöst. Man entfärbt darauf die Lösung durch Thierkohle und dampft sie wieder bis zur Syrupsdicke ein, worin man sie bei niedriger Temperatur einige Zeit erhält. Der Zucker scheidet sich in Wärzchen aus; man wäscht ihn mit absolutem Alkohol und reinigt ihn durch neue Krystallisation.

Das Verhältniß des Zuckers, der sich im diabetischen Harne findet, kann sehr genau durch das optische Verhalten desselben bestimmt werden. (Siehe die Anmerk. zu § 1295.)

Blasensteine.

§ 1716. Es bilden sich in der Harnblase häufig Concretionen, die manchmal beträchtliche Dimensionen erlangen; man nennt sie **Blasensteine** oder **Harnsteine**. Sie sind aus sehr verschiedenen Substanzen gebildet und man unterscheidet:

1) Die Steine von Harnsäure, welche die gewöhnlichsten sind; man erkennt sie an den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Harnsäure, namentlich an der Eigenthümlichkeit, sich in Salpetersäure aufzulösen und eine purpurrothe Färbung zu geben, wenn man diese Lösung in Gegenwart von Ammoniak verdampft.

2) Die Steine von harnsaurem Ammoniak; sie zeigen mit Salpetersäure dieselben Erscheinungen, wie die Steine aus freier Harnsäure; sie entwickeln aber außerdem Ammoniak, wenn man sie mit Kali erhitzt.

3) Die Steine aus phosphorsaurem Kalk, die sich leicht und ohne Aufbrausen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auflösen; fügt man der Lösung einen Ueberschuß von Eisensesquioxyd hinzu und übersättigt darauf mit reinem Aetzammoniak, so schlägt sich die Phosphorsäure mit Eisensesquioxyd verbunden vollständig nieder (§ 865). Der Kalk bleibt in der Lösung und kann durch oxalsaures Ammoniak ausgefällt werden.

4) Die Steine aus phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, die sich ebenfalls mit Leichtigkeit in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auflösen. Nachdem man, wie bei den vorigen Steinen,

die Phosphorsäure in Verbindung mit Eisensesquioxyd ausgefällt hat, fügt man kohlensaures Ammoniak hinzu, wodurch Kalk, wenn welcher darin ist, niedergeschlagen wird; die Magnesia bleibt in Lösung und kann nach dem schon angegebenen Verfahren (§ 592) abgeschieden werden. Das Ammoniak trennt man durch Erhitzen einer andren Probe des Steins mit Kalihydrat.

Die meisten Harnsteine sind zusammengesetzt und bestehen aus einem mehr oder weniger dicken Kerne von Harnsäure, um den sich concentrische Ablagerungen von phosphorsaurem Kalk und von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia gebildet haben.

5) Die Steine von oxalsaurem Kalk, auch Maulbeersteine genannt, weil ihre warzige und runzlige Oberfläche ihnen das Ansehen einer Maulbeere giebt. Sie lösen sich in Chlorwasserstoffsäure schwer, aber in concentrirter Salpetersäure leicht auf, welche letztere die Oxalsäure in Kohlensäure verwandelt. Man scheidet den Kalk auf die schon angegebene Weise aus (§ 591). Wenn man diese Steine mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so entwickelt sich ein brennbares Gasgemisch, aus Kohlensäure und Kohlenoxyd bestehend.

6) Die Steine von Cystin. Sie sind sehr selten und sind aus einer organischen, schwefelhaltigen Substanz gebildet, die sich leicht durch ihre chemischen Eigenschaften zu erkennen giebt. Man erhält das Cystin rein, wenn man die Cystinsteine gepulvert in Ammoniak auflöst, die Lösung filtrirt und verdunstet; das Cystin scheidet sich in kleinen Krystallen aus, die kein Ammoniak enthalten. Die Zusammensetzung des Cystins entspricht der Formel: $C^6H^6NO^4S^2$. Es ist eine farblose, krystallinische geruchlose Substanz, die in Wasser und in Alkohol unlöslich ist, sich aber leicht in Ammoniak auflöst; es verhält sich gegen Säuren wie eine schwache Base, und löst sich leicht darin auf, bildet aber keine beständigen Verbindungen mit denselben.

Schweiß.

§ 1717. Der Schweiß ist eine sauer reagirende Flüssigkeit, die aus eigenthümlichen Hautöffnungen dringt. Er enthält

einige unbestimmte thierische Materien und unorganische Salze, unter denen man gefunden hat: Chlornatrium, Chlorammonium, die Sulfate und Phosphate von Kali und Natron, phosphorsauren Kalk und Spuren von Eisenoxyd.

Excremente.

§ 1718. Die Excremente der Säugethiere sind zum großen Theil aus Nahrungsmitteln zusammengesetzt, die bei ihrem Durchgange durch den Magen und die Eingeweide nicht aufgelöst worden sind; außerdem findet man darin fette Materien und mehrere lösliche und unlösliche Stoffe, deren Natur noch nicht bestimmt worden ist. Beim neugebornen Kinde enthält der Darmkanal eine braune Materie, das Meconium, welches von dem Kinde in den ersten Tagen nach der Geburt entleert wird; seine Excremente ändern sofort ihre Natur, sobald sich das Kind von Milch nährt. Das Meconium enthält eine verhältnißmäßig große Menge von Cholesterin und eine dem Casein der Milch analoge Substanz.

Die Vögel leeren Harn und Excremente durch ein und denselben Kanal aus; man findet darin viel Harnsäure und noch nicht bestimmte Substanzen.

Die Darmgase.

§ 1719. Während der Verdauung entwickeln sich immer Gase, deren Menge je nach der Nahrungsweise und der eigenthümlichen Disposition der Individuen veränderlich ist. Diese Gase sind hauptsächlich aus Stickstoff, Kohlensäure, Wasserstoff, Kohlenwasserstoffen und oft aus einer kleinen Menge Schwefelwasserstoff zusammengesetzt. Die Verhältnisse zwischen diesen Gasen variiren sehr bedeutend.

Fabrikation der wichtigsten in den Gewerben und im Haushalte angewandten Produkte organischen Ursprungs.

§ 1720. Wir werden diesen Cursus mit der kurzgefaßten Beschreibung der Fabrikation der wichtigsten organischen Produkte, die in den Gewerben oder zu häuslichen Zwecken gebraucht werden, beschließen. Bei dieser Beschreibung wollen wir uns auf die wichtigsten chemischen Grundsätze dieser Fabrikationen beschränken, und uns nicht bei dem mechanischen Theile derselben aufhalten, der unserm Gegenstande fremd ist, und eine Ausdehnung desselben erfordern würde, die wir hier nicht zu geben vermöchten.

Brodbereitung.

§ 1721, Das Brod wird aus dem Mehl der Getreidearten fabricirt, das heißt, aus den Produkten vom Mahlen der Getreidekörner, wobei sie durch Sieben oder Beuteln von der Rindensubstanz, Kleie genannt, befreit werden. Die Kleie enthält noch eine ansehnliche Menge von Stärke und nahrhaften Substanzen, aber die holzige Materie, welche die Hülle des Korns bildet und schwer verdaulich ist, ist darin zu 8% enthalten; ein Verhältniß, das übrigens je nach dem Beuteln variirt.

Man verwendet zur Brodbereitung hauptsächlich das Waizenmehl, welches das reichhaltigste an Kleber ist; dessenungeachtet hat man in den Ländern, wo der Boden zu leicht ist, um Korn tragen zu können, und in denen, wo Armuth herrscht oder wo der Dünger fehlt, seine Zuflucht genommen zu Mehl von Gerste, von Roggen oder von Gemengen dieser Getreidearten, Mischkorn genannt, welches man durch Aussäen beider Arten zusammen erhält. Oft fügt man auch dem Waizenmehl ein

wenig Roggenmehl bei, um dem Brode mehr Geschmack zu geben. Es folgt hier die durchschnittliche Zusammensetzung der in Frankreich consumirten Waizenmehlsorten.

	Rohes einheimisches Waizenmehl	Mehl von hartem Waizen von Odessa.	Mehl von weichem Waizen v. Odessa.
Wasser	10,0	12,0	10,0
Trockner Kleber . .	11,0	14,6	12,0
Stärke	71,0	57,6	63,3
Glykose	4,7	8,5	7,4
Dextrin	3,3	5,0	5,8
Kleie, auf dem Siebe zurückgeblieben . . .	0,0	2,3	1,5
	100,0	100,0	100,0.

§ 1722. Die verschiedenen Operationen bei der Brodbereitung sind: das Anwässern, das Kneten, die Gährung, das Zurichten und das Backen. Beim Anwässern durchdringt Wasser die Stärke und den Kleber und löst die auflöslichen Substanzen, wie das Dextrin, die Glykose und die eiweißartigen Körper. Der Teig würde, nur mit Wasser geknetet, ein dichtes Brod geben, das schwer zu verdauen ist; man muß deshalb, um der Krume eine lockere schwammige Beschaffenheit zu geben, dem Teige ein Ferment zufügen, welches das Dextrin und die Glykose zur weinigen Gährung veranlaßt. Die Gase, welche sich während der Gährung entwickeln, treiben den Teig auf, der durch den Kleber elastisch wird; ist der Teig gut bereitet, so bleiben alle die kleinen Luftblasen in dem Brode mit eingeschlossen. Man verschafft sich Ferment gewöhnlich dadurch, daß man am Ende jeder Operation von dem Teige eine Portion zurückbehält, und einige Zeit sich selbst überläßt: das Ferment entwickelt sich dann darin und man nennt den Teig in diesem Zustande Sauerteig. In großen Städten, wo Brauereien sind, pflegt man dem Sauerteige eine bestimmte Menge Bierhefe zuzusetzen, wodurch er kräftiger wird; man darf aber nicht zu viel davon zusetzen, da das Brod dann einen unangenehmen Geruch behalten würde.

In Paris verfährt man auf folgende Weise. Man läßt

den Sauerteig 7—8 Stunden an einem Orte von mittelmäßiger und gleichförmiger Temperatur. Er schwillt augenscheinlich auf und entwickelt einen weingeistigen Geruch, und bildet dann den sogenannten Hauptsauerteig (levain de chef). Man knetet ihn mit einer hinreichenden Menge von Wasser und Mehl, um sein Volumen zu verdoppeln, giebt ihm dabei die Consistenz eines steifen Teiges und läßt ihn so noch sechs Stunden liegen. Nach dieser Zeit ist der Teig zu Sauerteig der ersten Anfrischung (levain de première) geworden. Man vermischt ihn mit einer neuen Menge von Wasser und Mehl und knetet auf's Neue; man fügt dieses Mal mehr Wasser hinzu um einen weicheren Teig zu erhalten, der dann Sauerteig der zweiten Anfrischung (levain de seconde) heißt. Endlich giebt man diesem einen gleichen Zusatz wie den ersten, arbeitet den Teig mit Sorgfalt durch und erhält dann den fertigen Sauerteig (levain de tous points), dessen Volumen im Winter ungefähr halb so groß sein muß, wie das des zum Einschießen bestimmten Teiges; im Sommer nur ein Drittel so groß. Gewöhnlich setzt man dem Teige zur Verbesserung des Geschmacks eine gewisse Menge von Salz hinzu, in den Bäckereien zu Paris ½ Kil. Salz auf 150 Kil. Mehl.

Hierauf folgt das Kneten. Zuerst gießt man auf den Sauerteig die zur Anfertigung des Teiges nöthige Menge von Wasser und knetet, bis man einen flüssigen, völlig homogenen Teig erhalten hat, dem man nach und nach das Mehl hinzufügt. Diese Operation nennt man das Anfrischen des Brodteiges (frase). Ist der Teig gehörig durchgearbeitet, so nimmt man das zweite Anfrischen (contre frase) vor, wobei man den Teig zu einer Masse vereinigt, diese von rechts nach links wieder aufhebt, indem man sie ganz umkehrt, dann sie von der Linken zur rechten ganz durcharbeitet, in die Höhe hebt und mit ihrem ganzen Gewichte niederfallen läßt.

Das Kneten ist dann vollendet; man theilt den Teig in Stücke (pâtons), von denen jedes ein Brod bilden soll, wägt sie, damit die Brode das gesetzliche Gewicht haben, und nimmt dabei an, daß 115—117 Gewichtstheile Teig 100 Th. gebacken-

nes Brod geben. Man formt dann die Stücken zu Broden, bestreut sie mit etwas Griesklei oder besser mit Maismehl (fleurage) und läßt sie dann einige Zeit auf Leinwand, die über Brettern ausgebreitet ist, vorn im Backofen liegen, damit sie hinreichend erwärmt werden. Die Gährung wird bald lebhafter, die Brode blähen sich nach und nach auf, und man schreitet, sobald die Gährung den richtigen Grad erreicht hat, zum Einschießen der Brode. Es ist sehr wichtig, die Gährung nicht zu sehr zu verlängern, weil sie in die saure Gährung übergehen könnte, wodurch ein Theil des Klebers flüssig gemacht und so die Consistenz des Teiges dünner werden würde. Die Backöfen haben gewöhnlich eine elliptische Form; ihre Sohle ist eben und wieder bedeckt mit einem gedrückten Gewölbe; man brennt darin weiches, gespaltenes Holz oder Zweigholz (Wellenholz) von geringem Werthe. Die Feuerung muß geschickt vertheilt sein, damit man in den verschiedenen Theilen des Backofens eine fast gleichmäßige Hitze erhält. Die Bäcker ziehen von 100 Th. Brennmaterial etwa 30—35 Th. glühende Kohlen wieder heraus. Man hält eine Temperatur von 300° für die geeignetste zum Backen des gewöhnlichen Brodes.

Das Einschießen beginnt mit den größten Broden; vorn in den Ofen legt man die kleinsten, welche zuerst herausgenommen werden müssen, und schließt darauf die Thür. Die Hitze treibt die Gase aus, hebt die Gährung auf, verdampft einen Theil des Wassers und giebt dem Kleber und der Stärke Consistenz, die dann die Form behalten, welche sie angenommen haben. Das Innere des Teiges, die Krume, bekommt höchstens eine Temperatur von 100°, wegen des fortwährenden Entweichens von Dampf, der äußere Theil, die Kruste, trocknet völlig aus, erleidet wohl eine Temperatur von 200° und wird geröstet. Die runden Brode von 4 Kil. bleiben ungefähr eine Stunde im Ofen, die aufgeschlitzten Brode von 2 Kil. etwa 30 bis 40 Minuten. Beim Herausnehmen aus dem Ofen legt man sie flach hin, damit sie nicht zerbrechen, bevor sie ihre ganze Consistenz erlangt haben, und in einiger Entfernung von einander, damit der Dampf leicht entweichen kann.

Man hat in den letzten Jahren bedeutende Verbesserungen bei der Brodbereitung eingeführt, durch die Einführung von Knetmaschinen und von Oefen mit Luftheizung, worin das Backen gleichmäßiger vor sich geht.

Bierbrauerei.

§ 1723, Das Bier ist ein geistiges Getränk, welches mittelst der Stärke der Cerealien, vorzüglich der Gerste, deren Preis am niedrigsten ist, bereitet wird. Diese Bereitung kann in vier bestimmte Perioden eingetheilt werden:

1) Das Malzen, welches zum Zweck hat, in der Gerste einen Stoff zu erzeugen, der die Umwandlung der Stärke in Dextrin und Zucker bewirkt. Es besteht hauptsächlich darin, die Gerste unter dem Einflusse von Wasser bei einer geeigneten Temperatur zum Keimen zu bringen; die Diastase bildet sich beim Entstehen der Keime und sie ist es, welche bei der folgenden Operation die Stärke in das lösliche Dextrin und in Zucker umwandelt.

2) Die Zubereitung der Würze oder die Zuckerbildung aus dem Malze, welche darin besteht, das zermalmte Malz bei einer geeigneten Wärme mit Wasser zu behandeln, damit die Diastase auf die Stärke einwirken kann und das Dextrin und der Zucker, die hiebei entstehen, sich auflösen können.

3) das Kochen mit Hopfen, was darin besteht, die Würze mit Hopfen zu erhitzen, um ihr einen eigenthümlichen Geschmack und ein Aroma zu geben.

4) Die Gährung der wieder erkalteten Würze mit einem Fermente, um die Umwandlung des Zuckers in Alkohol zu bewirken.

Die Gerste wird zuerst in großen gemauerten Behältern mit ihrem viefachen Volumen von Wasser übergossen; man rührt häufig um, damit die in dem Getreide eingeschlossenen Luftblasen zerplatzen, und man nimmt die auf der Oberfläche schwimmenden Körner mit einer Schaumkelle heraus, da sie gewöhnlich leer oder verdorben sind. Dieses Einweichen hat

hauptsächlich zum Zwecke, die Körner aufzuquellen, damit sie leichter keimen können; es dauert im Winter 24—36 Stunden, in welcher Zeit man das Wasser dreimal erneuert, im Sommer ist es in 10—12 Stunden vollendet, wobei aber das Wasser vier oder fünf Mal erneuert werden muß.

Die so gequellte Gerste wird nun auf die Keimtenne gebracht, eine Art von Keller oder Gewölbe, dessen Boden sehr sauber gehalten werden muß, um schädliche Gährungen zu verhindern. Das Keimen erfordert die Mitwirkung von Feuchtigkeit, Luft und eine Temperatur von 15—17°. Im Frühling und im Herbst ist diesen Bedingungen am leichtesten zu genügen; daher kommt der Name **Märzbier**, den man dem Gebräu des Frühjahrs giebt, welches für das beste Bier des ganzen Jahres gehalten wird. Auf dem Malzboden ist die Gerste in Lagen von etwa 0^m, 5 Höhe ausgebreitet, man läßt sie so liegen, bis sie sich erwärmt. Sobald der Keim zu erscheinen beginnt, reducirt man die Dicke der Lagen auf 0^m, 3 und wenn sich das Keimen seinem Ende nähert, auf 0^m, 1. Man wendet dabei die Gerste häufig, um im Innern der Lagen die Luft zu erneuen. In der warmen Jahreszeit ist das Keimen in 10—12 Tagen beendigt, während gegen das Ende des Herbstes 15—20 Tage dazu erforderlich sind; das Keimchen hat dann eine gleichförmige Entwickelung von ⅔ der Länge des Korns erreicht.

Wenn die Gerste richtig gekeimt hat, so trocknet man sie schnell, um keinen Verlust an Stärke zu erleiden, der durch eine weitere Entwickelung des Keimchens und der Würzelchen eintreten würde. Dieses Trocknen geschieht im Anfange in freier Luft, indem man das Korn auf dem Boden eines recht luftigen Speichers ausbreitet, dann in einer durch Luft geheizten Trockenstube, **Malzbarre** genannt. Durch das Trocknen werden die Würzelchen der Gerste sehr zerbrechlich; man entfernt sie mit größter Leichtigkeit durch eine Art von Sieb, das in einer drehbaren Trommel befestigt ist (tarare). Die gekeimte und von den Würzelchen befreite Gerste wird dann einige Zeit der Luft ausgesetzt, wobei sie etwas Feuchtigkeit aufnimmt, und leichter gemahlen werden kann. Das Mahlen geschieht

zwischen horizontalen Mühlsteinen, die so weit gestellt sind, daß die Körner zerrissen und zerquetscht, nicht aber zu Mehl werden. Das Produkt ist das Malz, welches man aufspeichert, um es nach Bedürfniß anzuwenden.

§ 1724. Die Zuckerbildung aus dem Malze geschieht in großen Holzkufen, versehen mit einem doppelten durchlöcherten Boden, der dazu bestimmt ist, die Gerste zu tragen und das Hereinbringen und Ablassen der Flüssigkeit zu erleichtern. In dem Raume zwischen den beiden Böden befindet sich der Hahn zum Ablassen und eine Röhre, die heißes Wasser zuführt. Sobald das Malz in die Kufe geschüttet ist, läßt man 1½ Gewichtstheile Wasser von 60° hinzulaufen und rührt das Gemenge tüchtig um. Man überläßt es dann einer halben Stunde der Ruhe, damit sich das Malz gehörig wässere, und läßt dann Wasser von 90° hinzu, bis die Temperatur des Gemenges auf 75° gestiegen ist, die für die Zuckerbildung günstigste Temperatur. Nach wiederholtem Rühren bedeckt man die Kufe und läßt die Reaktion drei Stunden lang fortdauern; dann zapft man die zuckerhaltige Flüssigkeit, die Würze, ab in einen Behälter, den Würzbrunnen, von wo man sie in große, zur Abkochung des Hopfens bestimmte Kessel leitet.

Da durch die erste Digestion mit Wasser dem Malze nur 0,6 des Zuckers, den es liefern kann, entzogen werden, so läßt man in die Kufe wieder halb so viel Wasser von 80°, wie bei dem ersten Auszuge, einfließen, läßt es eine Stunde lang einwirken, und fügt diese Flüssigkeit der ersten hinzu. Endlich erschöpft man das Malz mit Wasser von 100° und erhält dann eine Flüssigkeit, die zur Bereitung von Dünnbier dient. Das erschöpfte Malz wird noch als Viehfutter gebraucht.

Die Würze wird in den Braupfannen mit Hopfen zum Sieden erhitzt, diese bedeckt, um den Verlust des ätherischen Oeles, welches dem Biere sein Aroma ertheilt, zu vermeiden; die Braupfannen sind mit einem Rührer versehen, der das Gemenge beständig umrührt. Um die Würze stärker zu machen, setzt man ihr gewöhnlich Glykose (§ 1306), Melasse oder rohen Rohrzucker hinzu. Die gehopfte Würze wird in die Kühl-

schiffe gelassen und, nachdem sie sich darin geklärt hat, in andere Kühlschiffe klar abgelassen, worin man sie so schnell als möglich kalt werden läßt, indem man der Flüssigkeitsschicht nur eine Höhe von 0^m, 15 giebt. Die Kühlschiffe stehen in weiten Speichern, an denen Sommerläden angebracht sind, damit die Luft darin frei circuliren kann; man läßt auch oft kaltes Wasser durch, in die Würze getauchte, Schlangen laufen, um die Abkühlung zu befördern. Das Verhältniß von Hopfen zum Biere ist 1 Kil. auf ein Hektoliter einfaches Bier, und 2 Kil. auf ebensoviel Lagerbier.

Wenn die Würze abgekühlt ist, gießt man sie in den Gährbottich, fügt darin eine Menge von Hefe zu, die, je nach der Jahreszeit und der Stärke der Würze, variirt von 2—4 Kil. auf 1000 Liter, und erhält darin eine Temperatur von ungefähr 20°. Das Gährungslokal muß recht luftig sein, damit die Kohlensäure leicht entweichen kann. Diese erste Gährung dauert 24—48 Stunden, es entsteht dabei viel Schaum, der durch Rinnen, die hiezu angebracht sind, abfließt. Die Gährung des einfachen Biers wird in Fässern beendigt, die man bis an das Spundloch füllt und auf ein Lager über eine Rinne legt, in welche der sich bildende Schaum abfließt. Der gesammelte und in Säcken ausgepreßte Schaum bildet die Bierhefe. Man hält übrigens die Tonnen immer voll und füllt die Flüssigkeit nach, die aus dem Schaum gepreßt wird. Sobald die Gährung beendigt ist, spundet man die Fässer zu; das Bier bedarf dann nur noch einer Klärung mit Hausenblase.

Das Lagerbier wird einer langsamen Gährung von mehreren Wochen unterworfen in großen Bottichen, die bis 100 Hektoliter fassen.

Cider und Birnmost.

§ 1725. Man bereitet aus den Aepfeln eine geistige Flüssigkeit, den Cider, welcher in der Normandie und Picardie fast das einzige Getränk ist; die Birnen geben ein ähnliches Getränk, den Birnmost. Bei der Bereitung des Ciders

fügt man den Aepfeln gewöhnlich eine gewisse Menge von Birnen hinzu, die dem Getränke mehr Feuer geben.

Um den Cider zu bereiten zerquetscht man die Aepfel unter einer verticalen hölzernen Mühle, die sich in einem Troge aus hartem Steine dreht; zuweilen ist die Mühle selbst von Stein, sie darf aber nicht zu schwer sein, weil sie dann die Kerne zermalmen würde, wodurch dem Cider ein übler Geschmack ertheilt werden würde. Man fügt beim Zermahlen gewöhnlich 11 bis 15 Theile Wasser auf 100 Theile Aepfel zu.

Die zerquetschten Aepfel legt man in Haufen und läßt sie 24 Stunden liegen; das Zellengewebe fängt an zu zerfallen und die Fermente entwickeln eine gefärbte, eigenthümliche Materie, die dem Cider seine gelbe Färbung giebt. Nach dieser Maceration wird der Brei ausgepreßt, wobei man gewöhnlich 500 Kil. Saft von 1000 Kil. Aepfeln erhält. Der Preßkuchen wird wieder zermahlen, ungefähr 250 Liter Wasser zugefügt und von Neuem ausgepreßt; die so erhaltene Flüssigkeit giebt einen Cider von geringerer Güte.

Der Aepfelsaft wird in Bottichen der Gährung überlassen, wobei sich verschiedene Substanzen ausscheiden, die sich absetzen oder an der Oberfläche als Schaum ansammeln. Man zieht dann den Saft in große Fässer ab, die man nur lose zuspunden darf, damit die während der Gährung freiwerdende Kohlensäure entweichen kann. In dieser zweiten Periode der Gährung hat der Cider noch einen süßen Geschmack und ist dann von denen sehr gesucht, die ihn nur zum Wohlgeschmack trinken; in den Ländern aber, wo der Cider das Hauptgetränk ist, läßt man ihn ausgähren, wo er dann einen sauern und bitterlichen Geschmack annimmt.

Weinbereitung.

§ 1726. Die Weintraube enthält zahlreiche unmittelbare Bestandtheile, darunter Cellulose, Pectin und diesem verwandte Stoffe (§ 1296), Traubenzucker, Gerbsäure, Eiweißstoff, gelb, blau und roth färbende Stoffe, Fette, weinsaures Kali und

weinsauren Kalk, eine große Anzahl von unorganischen Salzen, so Chlorkalium und Chlornatrium, schwefelsaure und phosphorsaure Salze von Kali und Kalk, Kieselsäure, Eisenoxyd u. s. w. Aus dem Zucker entsteht der Alkohol des Weins; die färbenden Stoffe und die Gerbsäure, welche vorzüglich in den Fruchtschalen und in den Traubenstielen oder **Traubenkämmen** enthalten sind, geben den verschiedenen Weinsorten die Farbenschattirungen, je nachdem der eine oder andere Farbstoff vorherrscht. Diese Farbstoffe haben keine gleiche Beständigkeit; der blaue verändert sich am leichtesten, die violetten Weine werden beim längeren Aufbewahren mehr roth und nehmen, wenn sie sehr alt werden, eine gelbliche Farbe an, weil der rothe Farbstoff früher als der gelbe zerstört wird.

Um Wein zu bereiten, zerquetscht man zuerst die Trauben. Sollen diese zu weißen Wein gekeltert werden, so preßt man den Brei sofort aus, will man aber rothen Wein keltern, so überläßt man den Brei mehrere Tage hindurch sich selbst, damit die Gährung anfängt, und die Farbstoffe und die Gerbsäure der Fruchtschalen und der Traubenkämme sich in dem Safte auflösen können. Man wiederholt auch oft das Zerquetschen, sobald die Gewebe durch die Gährung aufgelockert oder zerfallen sind; man muß aber mit Vorsicht verfahren wegen der reichlichen Entwickelung von Kohlensäure, welche die Arbeiter ersticken könnte. Für die besseren Weine nimmt man oft eine einzelne Abbeerung vor.

Die Kufen, in denen die erste Gährung stattfindet, bleiben offen; es würde wahrscheinlich vorzuziehen sein, sie verschlossen zu halten, um den Zutritt der Luft zu vermeiden, da diese oft in dem Schaum, der sich in großer Menge auf der Oberfläche ansammelt, die saure Gährung veranlaßt. Die Dauer dieser Gährung ist nach der Temperatur und der Beschaffenheit der Trauben veränderlich; man erkennt ihre Beendigung an dem fast vollständigen Aufhören der Gasentwickelung und an der Farbe des Weins, der dann eine hinreichende Menge von Farbstoff aufgenommen hat. Bei den gewöhnlichen Weinen dauert sie 3—8 Tage, während sie an gewissen Orten 4—6 Wochen

unterhalten wird, wobei man aber die Kufen am Ende des achten Tages schließt.

Wenn die Gährung beendigt ist, so zapft man die klare Flüssigkeit mittelst eines Hahnes ab und preßt dann die Trebern aus. Die ausgepreßten Trebern werden mit wenig Wasser angerührt und noch einmal ausgepreßt, wodurch ein schwacher, sich leicht säuernder Wein (piquette) erhalten wird. Man mengt gewöhnlich den von selbst auslaufenden Wein mit dem gepreßten, will man aber bessere Weine bereiten, so läßt man beide Sorten allein, da der ausgepreßte immer herbe Stoffe aus den Kämmen und Kernen enthält.

Der Wein wird dann in Fässer geschüttet, die man nicht fest zuspundet, weil die Gährung langsam fortgeht nnd lange Zeit hindurch Kohlensänre entweicht. Sobald dieses aufhört, zapft man den Wein von Neuem ab und im März oder April nimmt man das Klären vor.

Die Rothweine klärt man mit Eiweiß, Ochsenblut oder Gallerte. Diese Substanzen verbinden sich mit der Gerbsäure und einem Theile des Farbstoffs und hüllen, sich coagulirend, die suspendirten Körper ein, welche den Wein trübe machten. Zum Klären der Weißweine, die sehr wenig Gerbsäure enthalten, muß man Hausenblase anwenden, weil diese viel leichter gerinnt.

In schlechten Jahren, wenn die Trauben nicht völlig reif werden, verbessert man die Weine dadurch bedeutend, daß man ihnen in der Gährungskufe eine gewisse Menge von Glykose zusetzt.

Die moussirenden Weine, wie der Champagner, werden aus blauen Trauben bereitet, da ihr Saft gewöhnlich zuckerreicher ist, als der der weißen Trauben; um den Saft aber ungefärbt zu erhalten, vermeidet man Alles, was das Gewebe der Beerenschalen oder der Traubenkämme zerreißen könnte. Die in einer warmen Zeit gelesenen Trauben werden mit viel Sorgfalt zur Kelter gebracht, und man erhält durch das erste schwache Pressen den Saft, welcher die beste Weinsorte geben kann, die Trestern zerquetscht und stärker ausgepreßt geben einen Saft, der einen

rosarothen Wein liefert, Man wiederholt das Auspressen oft noch zweimal, fügt aber den Saft gewöhnlichen Rothweinen hinzu. Der weiße oder rosarothe Saft wird in großen Fässern einer stürmischen Gährung überlassen, wodurch er von dem größten Theile seines Ferments befreit wird, welches dann auf der Oberfläche mit dem Schaum schwimmt. Nach 24 Stunden zieht man den Saft in andre Fässer ab, welche man fast voll füllt und lose verschließt. Einen Monat später zieht man ihn ab und klärt ihn zum ersten Male; eine zweite Klärung macht man im folgende Monate, nachdem man den Wein wieder abgezogen hat, und endlich eine dritte Klärung im April, wo man ihn auf Flaschen füllt. Man fügt dann dem Weine auf 100 Th. seines Gewichts 3—5 Th. Kandiszucker, in seinem gleichen Gewichte Wasser gelöst, hinzu. Die Flaschen pfropft man mit großer Sorgfalt und befestigt die Korke mit Eisendraht; man legt sie sodann zwischen hölzerne Latten.

Ein Theil des zugesetzten Zuckers geht unter dem Einflusse des in dem Weine noch enthaltenen Ferments in die geistige Gährung über; da die Kohlensäure nicht entweichen kann, so bleibt sie in dem Weine. Dieser behält einen süßen Geschmack von dem nicht in Gährung versetzten Zucker.

Runkelrübenzucker.

§ 1727. Die in Frankreich zur Zuckerfabrikation angebaute Runkelrübe ist die sogenannte weiße sibirische Runkelrübe, deren mittlere Zusammensetzung folgende ist:

Wasser	83,5
Zucker	10,5
Cellulose	0,8
Eiweißstoff	1,5
Verschiedene organische Substanzen und unorganische Salze . . .	3,7
	100,0.

Man zieht die Rüben aus, wenn sie vollständig ausgebildet sind und trägt Sorge, die allein zu lassen, welche beim

Ausziehen irgend eine Verletzung erlitten haben: sie müssen, weil sie sich nicht halten würden, sogleich verarbeitet werden. Die Runkelrüben werden in Haufen auf die Felder gelegt und mit Blättern bedeckt, bis zu der Zeit, wo man Fröste zu befürchten hat; man muß sie dann hereinholen oder in Erdgruben vergraben. Man schneidet den oberen Theil nach dem Stengel zu ab, weil er härter ist und wenig Zucker enthält. Die Runkelrüben werden zuerst gereinigt und gewaschen, dann der Bearbeitung mit einem mechanischen Reibeisen unterworfen, welches sie in einen möglichst feinen Brei verwandelt und die Zellen zerreißt. Dieser Brei wird in leinene Säcke gethan, welche man einen auf den andern legt und Metallplatten oder Drahtgeflecht dazwischen schiebt; dann drückt man mit einer Schraubenpresse den Stoß zusammen und fängt den ablaufenden Saft auf, der ungefähr 0,4 von dem in dem Brei enthaltenen Safte ausmacht. Man bringt dann die Säcke und die Geflechte unter eine hydraulische Presse, mit deren Hülfe man einen viel beträchtlicheren Druck ausüben kann; man verstärkt diesen allmählig, damit der Saft ablaufen kann und die Säcke nicht zerreißen. Nachdem man während zehn Minuten das Maximum des Druckes hat wirken lassen, macht man die Presse locker; man legt nun je zwei Säcke auf einander und darauf Geflecht, und unterwirft sie einer noch stärkern Pressung. Man erhält auf diese Weise 75—80 Th. Saft von 100 Th. Runkelrüben und es bleiben in dem Brei nur ungefähr 15 Theile.

§ 1728. Der Runkelrübensaft verändert sich äußerst rasch, es ist darum sehr wesentlich, ihn so schnell als möglich zu erhitzen, um die Fermente zu zerstören, und mit Kalk die freien Säuren zu sättigen, die sonst einen Theil des Zuckers in Traubenzucker verwandeln würden. Zu diesem Zwecke wird der Saft, so wie er aus der Presse kommt, in einen Dampfkessel mit doppeltem Boden gegossen und mit Dampf schnell bis auf 60 bis 70° erhitzt; dann läßt man ihn in einen andern Dampfkessel fließen, erhitzt ebenfalls mit Dampf, und nimmt dann die Abklärung vor, das heißt die Behandlung mit Kalk. Man wendet hiezu Kalkhydrat an, welches man durch Uebergießen

von gebranntem Kalk mit seinem zehnfachen Gewichte siedenden Wassers erhält; wenn der Kalk sich vollständig gelöscht hat, so läßt man die Kalkmilch durch ein metallnes Sieb laufen, worauf die Sandkörner und die nicht gar gebrannten Kalksteinstücke zurückbleiben. Der Saft wird in dem Klärungskessel zuerst bis auf 75° erhitzt, dann gießt man die Kalkmilch hinzu unter fortwährendem Umrühren, um sie in der ganzen Masse gleichförmig zu vertheilen. Man erhöht dann die Temperatur auf 100°, läßt aber keinen Dampf mehr eintreten, sobald das Sieden des Saftes beginnt. Der Kalk verbindet sich mit den freien Säuren, mit dem Eiweißstoffe, den fetten und färbenden Substanzen zu unlöslichen Verbindungen; er bewirkt zugleich eine Art von Klärung, indem er mit diesen unlöslichen Verbindungen die organischen Reste einhüllt, welche sich noch in dem Safte suspendirt befanden. Es bildet sich auf der Oberfläche zusammenhängender Schaum, dessen Auseinanderreißung durch die Dampfblase man dadurch verhindert, daß man die Flüssigkeit nicht zum Sieden kommen läßt. Die Menge des anzuwendenden Kalks richtet sich nach der Natur der Runkelrüben und dem Grade ihrer bereits erlittenen Veränderung; im Anfange der Campagne, wo man frische Runkelrüben verarbeitet nimmt man zu 1000 Liter Saft nur 3 Kil. Kalk; später vermehrt man nach und nach diese Menge bis 10 Kil. am Ende der Campagne.

Es bleibt in der Flüssigkeit ein Ueberschuß von Kalk, der mit einem Theil des Zuckers eine zerfließliche Verbindung bildet; man muß suchen ihn möglichst zu vermindern, da er Verlust an Zucker herbeiführt. In einigen Fabriken hat man gesucht ihn durch Hinzufügen einer passenden Menge von Säure zu sättigen.

§ 1729. Sobald die Klärung beendigt ist, zieht man den Saft klar ab und filtrirt ihn durch Knochenkohle. Die Filter, welche man hiezu anwendet, sind große Cylinder von Eisenblech mit einem falschen Boden, der wie eine Schaumkelle durchlöchert ist. Man legt über diesen falschen Boden dünne Leinwand, worauf man die Knochenkohle in groben Körnern schüttet;

man trägt die Kohlen schichtenweis hinein, bis die Cylinder bis 0m, 4 vom obern Rande angefüllt sind, dann legt man ein Stück Leinwand oben auf, welches mit einer durchlöcherten Metallscheibe wieder bedeckt wird. Jedes dieser Filter faßt 3000—4000 Kil. Kohle. Die Filter müssen beständig mit Flüssigkeit gefüllt sein, was man leicht dadurch erreicht, daß man den Hahn, der den Saft zuführt, mit einem Schwimmer, der sich auf der Flüssigkeit des Filters befindet, in Verbindung setzt. Durch diese Filtration verliert der Saft einen Theil der ihn färbenden Stoffe und den überschüssigen Kalk, die sich auf der Kohle niederschlagen; man bringt ihn dann so schnell als möglich in die Abdampfkessel. Diese Kessel sind gewöhnlich flach und werden durch hoch gespannte Dämpfe erhitzt, welche man durch kupferne Röhren, die nahe am Boden des Kessels eine Art von Rost bilden, streichen läßt. Der Saft wird darin in 10—12 Minuten auf 25° gebracht. Der Arbeiter schließt nach mehreren empirischen Merkmalen, ob die Concentration genügend und das Einkochen vollendet ist. Während dieses Kochens, wobei zuletzt die Temperatur auf 130—135° steigt, verändert sich eine ansehnliche Menge des Zuckers, und man muß, um den Verlust zu vermindern, das Einkochen so schnell als möglich vollenden. Man hat diese Operation sehr verbessert, indem man das Einkochen im luftleeren Raume vornimmt, nämlich in verschlossenen, durch Dampf geheizten Kesseln, die mit Schlangen und Recipienten, in denen man den luftleeren Raum hervorgebracht hat, in Verbindung stehen; das Sieden geht dann bei einer sehr niederen Temperatur vor sich und die Menge des veränderten Zuckers ist viel geringer.

§ 1730. Wenn der Syrup durch das Einkochen gehörig concentrirt ist, so wird er in ein Abkühlungsgefäß gebracht das für die Produkte von 5 bis 6 Einkochungen eingerichtet ist; seine Temperatur erniedrigt sich darin bis auf 80°. Dann beginnt die Krystallisation, aber sobald sich einige Krystalle gebildet haben, macht man sie von den Seiten los und rührt den Syrup, um sie suspendirt zu erhalten. Wenn die Temperatur auf 55—50° gesunken ist, schüttet man den Syrup zum

Krystallisiren in große kegelförmige Formen von Thon oder Metall, die auf die Spitze gestellt sind. Die Spitze ist von einem Loche durchbohrt, welches man vorläufig mit einem Pfropfen von angefeuchteter Leinwand verstopft. Die Formen stehen auf langen, mit Oeffnungen versehenen Bänken, unter denen Rinnen von Zink die ablaufende Flüssigkeit in ein Reservoir leiten. Die Temperatur des Lokals, in dem die Formen aufgestellt sind, muß auf 30° erhalten werden. Die Krystallisation ist in 24—36 Stunden beendigt; man zieht dann den Pfropfen, der das Loch einer jeden Form verschließt, durchbohrt mit einem Pfriemen die Spitze des Brods und läßt die Melassen ablaufen. Diese werden einer neuen Concentration unterworfen, die man aber weiter treibt, als die des ersten Syrups, und man läßt sie von neuem krystallisiren; man erhält so den Zucker vom zweiten Guß. Manchmal sind die Melassen zu gefärbt, man verdünnt sie dann mit einer passenden Menge von Wasser, filtrirt durch Knochenkohle und kocht von Neuem zum Krystallisiren ein. Die von dem zweiten Zucker abgetropften Syrupe geben oft noch Zucker vom dritten Guß nach einer neuen Concentration; die Krystallisation dauert dann aber sehr lange.

Sobald die Zucker gehörig abgetropft sind, löscht man die Brode, man kehrt nämlich die Formen um und macht die Brode durch schwache Stöße los; man legt sie dann vor Feuchtigkeit geschützt in Magazine. Dies ist dann der rohe Runkelrübenzucker, der, bevor er consumirt wird, einer Raffination unterworfen werden muß.

Rohrzucker.

§ 1731. Das Zuckerrohr ist von allen zuckerhaltigen Pflanzen die an Zucker reichste; es enthält 0,90 Saft und darin 0,17 bis 0,22 krystallisirbaren Zucker. In den meisten Colonien sind die Fabrikationsmethoden noch so unvollkommen, daß man nicht mehr als die Hälfte des im Rohr enthaltenen Zuckers gewinnt.

Die an Zucker reichste Varietät ist das gebänderte Zuckerrohr oder das Zuckerrohr von O-Taïti; es besteht durchschnittlich aus

Wasser	72,1
Zucker	18,0
Holzige Substanz . .	9,9
	100,0;

es läßt ungefähr 0,4 Asche beim Verbrennen zurück, die, wie die Asche aller Gramineen, viel Kieselerde enthält. Man hat in einer dieser Aschen gefunden:

Kieselerde . . .	68
Kali	22
Kalk	10
	100,0.

§ 1732. Sobald das Zuckerrohr abgeschnitten ist, verändert es sich durch Gährung mit großer Schnelligkeit; es muß deshalb sofort zur Mühle gebracht werden. Diese Mühlen bestehen aus schweren steinernen oder gegossenen Cylindern, zwischen denen das Rohr zerquetscht wird. Die vollkommensten Mühlen haben fünf Cylinder zum Zerquetschen, so daß das Rohr viermal nacheinander zermalmt wird. Die bewegende Kraft ist ein Wasserrad oder eine Dampfmaschine. In den meisten Fabriken gewinnt man nur 50 Kil. Saft von 100 Kil. Rohr; in den vollkommensten Mühlen erhält man daraus ungefähr 65 Kil. Saft, so daß in dem ersten Falle in dem Rückstande, der Bagasse, 40 Kil. Saft bleiben, im zweiten 25 Kil. Die holzige Beschaffenheit des Rohrs macht die vollständigere Ausziehung des Rohrs sehr schwierig, es würde dazu eine bedeutende bewegende Kraft erforderlich sein, und in den Colonien ist meistens die Bagasse das einzige Brennmaterial. Die schnelle und möglichst vollständige Ausziehung des Saftes ist die wichtigste Operation bei der Zuckerbereitung; schlecht ausgeführt, veranlaßt sie die größten Verluste an Zucker. Der frische Saft (vesou) enthält außer Zucker nur sehr kleine Mengen von Eiweißstoff; man läßt ihn eine Stunde in einem Reservoir zum Klären stehen und bringt ihn dann in Dampfkessel, deren ge-

wöhnlich fünf zusammen gehören (equipage). Der erste (la grande), welcher von der Feuerung am entferntesten liegt, dient zur Abklärung; man hat hiezu etwa nur $\frac{1}{10}$ der Menge von Kalk nöthig; die zum Klären des Runkelrübensaftes erfordert wird; ungefähr 0,2 bis 0,3 Kalk auf 1000 Th. Saft. Man erhitzt bis zum Sieden und schäumt rasch ab; dann bringt man den geklärten Saft sogleich in den zweiten Kessel (la propre), wo man mit dem Eindampfen beginnt. Es scheidet sich darin wieder Schaum aus, den man abnimmt und in den ersten Kessel zurückwirft. Der Saft kommt dann in den dritten Kessel (le flambeau), worin das Eindampfen fortgesetzt wird; der Arbeiter überzeugt sich nun, ob der Saft gut geklärt ist, und fügt im entgegengesetzten Falle etwas Kalk hinzu, worauf dann der Saft in dem vierten Kessel (sirop) übergefüllt wird, in welchem er bis zur Syrupsdicke eingedampft wird. Endlich wird der Syrup in dem fünften Kessel (la batterie) zum Krystallisationspunkte eingedampft. In den am besten eingerichteten Siedereien hat man Schaukelpfannen, womit das Ausgießen der Flüssigkeiten leichter und schneller zu bewerkstelligen ist.

Das eingekochte Klärsel schüttet man in große flache Behälter aus, worin man es 24 Stunden zum Abkühlen und Krystallisiren läßt; die körnige Masse wird dann in Formen geschüttet, worin die Krystallisation beendigt wird; darauf folgt das Decken. Die Resultate dieser Operationen sind in den meisten Fabriken:

Gedeckter Zucker . . . . . , ...	55	bis	65.
In der Melasse gebliebener, zum großen Theil veränderter und unkrystallisirbarer Zucker . .	25	„	20.
In der Bagasse zurückgebliebener Zucker . .	80	„	75.
	160	bis	160.

In einigen großen Pflanzungen hat man Apparate zum Abdampfen im luftleeren Raume hergestellt; man vermindert so den Verlust an Zucker, der anders in die Melassen übergeht, beträchtlich und man erhält bessere Sorten; aber die Kosten der ersten Anschaffung und der Mangel an Brennstoff werden lange Zeit die allgemeine Anwendung dieses verbesserten Verfahrens

verhindern. Die Melassen werden zur Bereitung geistiger Flüssigkeiten, als des Rums, der Tafia u. s. w. benutzt.

Raffiniren des Zuckers.

§ 1733. Ein Theil des Colonialzuckers wird als Cassonade verbraucht, der größte Theil aber wird einer Läuterung unterworfen; dies geschieht bei dem Rohzucker aus Runkelrüben immer, weil er einen Geruch und Geschmack nach Runkelrüben behält, wodurch er den Consumenten zuwider sein würde. Der Zuckersieder mengt gewöhnlich Colonial- und Runkelrübenzucker in Verhältnissen, die dem Raffiniren günstig sind. Die Colonialzucker haben im Allgemeinen während des Transports eine kleine Veränderung erlitten und enthalten eine kleine Menge von Säure, die Runkelrübenzucker enthalten dagegen ein wenig einer Verbindung von Kalk mit Zucker; mischt man nun beide Sorten in passenden Verhältnissen, so sättigt die Säure des Colonialzuckers den Kalk des einheimischen Zuckers.

Um die Rohzucker zu mischen, schüttet man sie auf einen mit Steinen belegten Fußboden, läßt sie dann durch ein Sieb laufen, bricht die zusammengeballten Stücken auseinander und löst dann die Mischung in Wasser in dem Verhältnisse von 100 zu 30. Diese Lösung geschieht in mit Dampf geheizten Kesseln, die so hoch gestellt sind, daß man daraus den Syrup direkt auf die Kohlenfilter laufen lassen kann; nach der Lösung wird die Klärung vorgenommen, welche darin besteht, dem Syrup von 100 Kil. Rohrzucker 5 Kil. feingestoßene Knochenkohle und 1—2 Kil. einer durch die Wärme gerinnenden eiweißhaltigen Substanz hinzuzusetzen. Man gebraucht hiezu durch Schlagen von Fibrin befreites Ochsenblut, welches man mit seinem vierfachen Gewichte Wassers verdünnt; man rührt und läßt die Flüssigkeit bis zum Sieden kommen, worauf man den Syrup auf eigenthümliche Filter bringt, welche die suspendirten Substanzen und den Schaum zurückhalten. Die scheinbar zweckmäßigsten Filter bestehen aus einem großen rechtwinkligen Kasten, der eine große Menge von wollenen Filtrir-

beuteln enthält, deren obere Oeffnung über den Kasten hinausragt, während das untere Ende durch den Boden des Kastens nach außen kommt. Die trübe Flüssigkeit wird in den Kasten gebracht, so daß die Filtration von außen nach innen durch die Beutel vor sich geht; diese sind durch Weidengeflecht oder Metalldraht vor dem Plattwerden geschützt. Die Filtration findet so auf einer großen, porösen Oberfläche statt, und die Filter sind sehr leicht zu waschen. Die in dem Kasten bleibenden Kohlen werden mit reinem Wasser gewaschen und geben eine schwache Zuckerlösung, die man zur Auflösung des Rohzuckers anwendet. Der Rückstand wird als Dünger verkauft (noir des raffineries).

Der geklärte Syrup wird sofort durch körnige Knochenkohle filtrirt, in ähnlichen Apparaten, wie die, welche man zur Entfärbung des geklärten Runkelrübensaftes anwendet (§ 1729), dann wird er in die Siedepfannen befördert. Das Kochen wird jetzt in fast allen großen Raffinerieen in luftleeren Abdampfapparaten vorgenommen. Die concentrirten Syrupe, welche daraus erhalten werden, kommen dann in die Wärmer, worin sie bis auf 80° erwärmt werden, um die Krystallisation zu verzögern und die Krystalle, welche sich dann in den Abdampfpfannen, worin der Siedepunkt niedrig ist, zu bilden anfingen, wieder aufzulösen. Die Krystallisation beginnt in dem Wärmer bald wieder, in dem Maße als die Temperatur der Flüssigkeit abnimmt; man stört sie durch häufiges Umrühren und gießt das Gemenge von Syrup und Krystallen in Formen, welche in einem neben dem Siedelokale gelegenen Zimmer aufgestellt sind. Diese Formen sind gewöhnlich aus gebranntem Thon, 50 Centimeter hoch und an der Basis 15—22 Centim. im Durchmesser; die neuen Formen läßt man vor dem Gebrauche einige Tage in Thonbrei liegen, welcher die Poren des Töpferzeugs verstopft und das Einsaugen von Syrup und das Anhängen der Zuckerbrode verhindert. Die Formen sind unten durchbohrt; man verstopft diese Löcher mit einem Pfropfen von feuchter Leinwand, dann setzt man die Formen auf ein mit Oeffnungen versehenes Gestell, dessen unterer Boden von Zink den Syrup aufnimmt, der abfließt und ihn in eine Rinne

leitet, die mit einem besondern Reservoir in Verbindung steht. Wenn die Formen bis ein Centimeter unterhalb des Randes gefüllt sind, so überläßt man sie einige Zeit sich selbst; es bildet sich dann auf der Oberfläche des Syrups eine Krystallkruste, die man zerbricht, wodurch die zerstörten Krystalle zu Boden fallen; man rührt zugleich den Syrup ganz durch, um ihm eine gleichförmige Temperatur zu geben, da diese sich nach der Spitze der Zuckerform hin sehr schnell vermindert. Das Local zum Krystallisiren, die Füllstube, wird in einer Temperatur von 35° erhalten. Nach einem Aufenthalte von 8—12 Stunden in diesem Locale werden die Formen auf die Böden geschafft, große, mit Platten belegte, niedrige, durch Dampf geheizte Zimmer; letzterer circulirt in Röhren, die auf dem Fußboden oder an den Mauern liegen. Man öffnet dann das untere Loch der Formen, räumt dieses mit einem Pfriemen aus und läßt sie abtropfen; nach 12 Stunden ist die breite Basis der Brode (patte) fast weiß und trocken geworden.

In diesem Zustande heißt der Zucker: grüner, abgetropfter Zucker; man läßt ihn noch 6 oder 7 Tage in den Formen, um das Abtropfen völlig zu beendigen, wonach ein Arbeiter die Basis der Brode mit einer flachen Klinge (riflard) eben macht und eine Lage von weißerem Zucker, gewöhnlich Abfälle von raffinirtem Zucker, darauf legt; die Basis der Brode wird dann völlig geebnet und bekommt nach der Mitte zu eine Aushöhlung. Man schreitet darauf zum Decken, welches darin besteht in jede Form einen mit Wasser angerührten Thonbrei 2—3 Centimeter dick zu gießen. Das Wasser des Thonbreis zieht langsam in das Brod ein, sättigt sich in den oberen Lagen, die durch das Abtropfen fast entfärbt sind, mit fast reinem Zucker, und verdrängt in dem unteren Theile die gefärbte Melasse, welche die poröse krystallinische Masse weich erhält. Sieben oder acht Tage nach diesem Decken bildet der Thon auf der Oberfläche des Brodes eine feste Lage, welche man von den Seiten der Form mit einem scharfen und biegsamen Messer ablöst und wenn sie vom Zucker losgemacht ist, leicht abheben kann. Man

ebnet die Basis des Brodes von Neuem, und nimmt ein zweites Decken, ähnlich dem ersten, vor.

Zwei Deckungen reichen gewöhnlich hin, um raffinirten Zucker zu bekommen, zuweilen ist man jedoch genöthigt, eine dritte vorzunehmen. Die während des Deckens ablaufenden Syrupe nennt man Decksyrup der ersten, zweiten und dritten Deckung.

Nach dem letzten Decken legt man die Brode nieder, ebnet die Basis genau und giebt den Formen schwache Stöße, um die Abhäsion der Brode aufzuheben, die das Ablaufen der letzten Antheile von Syrup hindern würde; man bringt dann die Formen in ihre frühere Stellung, damit der Syrup nach der Spitze zu laufen kann, und läßt ihn so vollständig als möglich abfließen; dann kehrt man die Formen um und läßt sie 24 Stunden stehen um den in der Spitze angesammelten Syrup, welcher diese oft merklich färbt, durch die ganze Masse des Brodes zu vertheilen. Man wiederholt dieses Umkehren mehrere Male, um dem Zucker eine gleichmäßige Färbung zu ertheilen, dann läßt man die gelöschten, d. h. die aus den Formen losgemachten, Brode 24 Stunden an der Luft liegen nnd bringt sie darauf in Trockenstuben, in denen man die Temperatur allmählig bis auf 45° steigert.

In einigen Fabriken geschieht das Decken mit Syrup, Decksel. Diese Operation besteht darin, auf jedes Brod in der Form eine gewisse Menge eines gesättigten Zuckersyrups zu gießen, der reiner ist, als der in dem Zuckerbrode noch enthaltene; der letztere wird durch den aufgegossenen Syrup verdrängt und fließt aus der Spitze der Form ab. Das erste Decksel ersetzt man darauf durch ein zweites, reineres und fährt so fort, so daß das letzte Decksel aus völlig raffinirtem Zucker besteht. Das Raffiniren durch Decken mit Syrup geht viel schneller als durch Decken mit Thon. Zucker von geringer Güte führt den Namen Lumpenzucker und Farinzucker, wozu man die unreinsten Rohzucker, die grünen Syrupe und die Rückstände von der Fabrikation anwendet.

Das Klären und Kochen geschieht ebenso wie bei den bessern

Sorten, man wendet aber zum Krystallisiren größere Formen an. Die Brode erhalten eine Deckung mit Syrup oder Thon mehr, als die besseren Zuckersorten. Die Spitze dieser Brode bleibt fast immer gefärbt und muß gewöhnlich abgeschlagen werden.

Seit langer Zeit fabricirt man in Marseille eine Art von weißem Zucker in Broden (sucre tapé). Man bereitet ihn, indem man die besseren Sorten von Farinzucker reibt, ohne sie trocken werden zu lassen, durch ein grobes Sieb laufen läßt und in kleine vorher angefeuchtete Formen bringt, worin man die Masse wiederholt mit einem flachen Pistille niederdrückt. Nach einiger Zeit nimmt man die Brode heraus und bringt sie in die Trockenstube.

Fabrikation von Knochenkohle.

§ 1734. Das Beinschwarz oder die Knochenkohle, zur Entfärbung von Zucker dienend, wird meistens in der Nähe großer Städte fabricirt, weil man sich dort die Knochen leichter und billiger verschaffen kann. Die Knochen machen ungefähr ⅕ von dem Gewichte eines vor Kurzem geschlachteten Thieres aus; die großen und hinreichend dicken Knochen werden zum Gebrauche für Kunstdrechsler ausgesucht.

Die zum Verkohlen bestimmten Knochen werden einer Entfettung unterworfen und geben dabei geringe Fette, die zu Stearinkerzen benutzt werden. Zu diesem Zwecke zerschlägt man die Knochen in Stücke, so viel wie möglich der Länge nach und erhitzt sie dann in großen Kesseln mit Wasser unter häufigem Umrühren, das Fett scheidet sich aus und schwimmt auf der Oberfläche. Man nimmt die Knochen von Zeit zu Zeit mit einer Schaumkelle heraus und legt dafür neue hinein. Ein Theil der Knochen wird vor der Verkohlung zur Leimbereitung angewandt (§ 1662).

Nach der Entfettung werden die abgetropften und an der Luft getrockneten Knochen in Cylindern oder in großen gußeisernen oder irdenen Töpfen, welche gewöhnlich $0^m,3$ Durch-

messer und 0m,4 Höhe haben, verkohlt. Man setzt diese Töpfe übereinander oder in eine horizontale Reihe in große mit Steinkohlen geheizte Oefen, die bis zur Rothglühhitze gebracht werden. Man erhält diese Temperatur 6 bis 8 Stunden und nimmt dann die Töpfe heraus. Nach dem völligen Erkalten nimmt man die Kohlen heraus und zermalmt sie zwischen Cylindern; man muß dabei so viel als möglich die Erzeugung von Staub vermeiden, da sich davon doch immer genug zur Klärung des Zuckers (§ 1733) bildet; durch Siebe mit mehr oder weniger dichten Maschen trennt man den Staub und die Kohle von verschiedenem Korn.

Die Kohlen, deren entfärbende Kraft für die Klärung der Säfte und Syrupe erschöpft ist, können wiederbelebt und dadurch in Stand gesetzt werden, zu neuen Operationen zu dienen. Zu diesem Zwecke befreit man sie durch Waschungen von den löslichen Substanzen und glüht sie von Neuem aus, wodurch die anhängenden organischen Körper verkohlt und die kohligen Theile wieder offengelegt werden. Die Oberfläche der Körner bleibt dennoch mit einem Häutchen von vegetabilischer Kohle bedeckt, wodurch die Wirksamkeit der ersteren bedeutend vermindert wird; man befreit sie davon durch eine gelinde Reibung zwischen horizontalen Mühlsteinen, die keinen genügenden Druck ausüben, die Körner zu zermalmen; durch Beuteln trennt man den Staub, der sich gebildet hat, von den Körnern. Durch die Wiederbelebung verliert das Beinschwarz 4 bis 5 von 100 Theilen seines Gewichts; diese Operation kann 20 bis 25 Mal an derselben Kohle wiederholt werden.

Seifenfabrikation.

§ 1735. Wir haben gesehen (§ 1594) daß man die Salze, welche aus Fettsäuren mit Metalloxyden gebildet werden, Seifen nennt. Nur die Seifen, welche Kali, Natron und Ammoniak als Base enthalten, sind in Wasser löslich. Zum Einseifen der Wäsche und zur Toilette wendet man nur Kali- und Natronseifen an, die auch allein im Großen fabricirt werden.

Im Handel unterscheidet man harte Seifen, die Natron, und weiche Seifen, die Kali zur Basis haben; die letzteren werden hauptsächlich in den nördlichen Ländern angewendet, während man in Frankreich vorzüglich die harten Seifen gebraucht. Die mit der nämlichen Base gebildeten Seifen sind um so härter, je höher der Schmelzpunkt des zur Seifenbildung gebrauchten Fettes ist.

Man bereitet die Seifen durch Kochen der Fette mit mehr oder weniger concentrirten Laugen von Aetzkali oder Aetznatron; man erhält diese Laugen durch Zersetzung der kohlensauren Alkalien mit Kalkhydrat in der Kälte. Man bedient sich dazu gewöhnlich hölzerner Bottiche mit doppelten Böden; auf den oberen, mit Stroh bedeckten Boden legt man den gelöschten Kalk gemischt mit dem zerstoßenen kohlensauren Alkali, und gießt dann $0,^{m}10$ hoch Wasser darauf. Nach einigen Stunden ist die Flüssigkeit durch die festen Substanzen filtrirt und hat sich auf dem unteren Boden angesammelt; man läßt sie dann in eine besondere Kufe laufen und bringt sie von dort mittelst einer Pumpe wieder in die erste Kufe hinauf, um sie von Neuem durch den Kalk filtriren zu lassen; man setzt dieses so lange fort bis das Alkali fast vollkommen ätzend geworden ist. Durch Auswaschen des zurückbleibenden Kalks mit Wasser erhält man alkalische Laugen, die man gewöhnlich zum Anfangen der Verseifung der Fette anwendet. Diese Verseifung wird in großen Kesseln vorgenommen, die man zuerst zum vierten Theile mit schwacher Lauge füllt; sobald diese siedet, bringt man allmählig unter fortwährendem Umrühren das Fett hinzu; man fügt nach und nach schwache Lauge und Fett hinzu, bis der Kessel hinreichend gefüllt ist. Es bildet sich anfangs eine Emulsion von Seife, die überschüssiges Fett enthält, mit einer Flüssigkeit, in welcher nur noch sehr wenig freies Alkali enthalten ist; diese Emulsion muß fortwährend gerührt werden, um sie recht gleichförmig zu erhalten. Man setzt ihr dann eine stärkere Lauge zu, welche die, überschüssige Fettsäure enthaltende, Seife in eine mehr basische und leichter lösliche verwandelt. Diese stärkere Lauge fügt man in mehreren Malen hinzu und vermischt sie

zuletzt mit Kochsalz oder andern Alkalisalzen, welche die Seife vollkommen ausscheiden und sie von der Lauge trennen. Man läßt erkalten und die wässrige Flüssigkeit ablaufen, die das Glycerin, die Alkalisalze, welche zur Absonderung der Seife gedient haben, und den Ueberschuß von Alkali enthält. Endlich mischt man eine concentrirte Lauge zur Seife, erhitzt bis zum Sieden und erhält die Mischung darin bis die Lauge eine Dichtigkeit von 1,15 bis 1,20 erlangt hat; man nimmt dann die obenaufschwimmende Seife ab und gießt sie in die Formkästen. Nachdem sie darin fest geworden ist, zerschneidet man sie mit einem Drahte in länglich viereckige Stücke von passenden Größen.

§ 1736. Die geschätzteste Seife ist die von Marseille; man fabricirt sie aus Aetznatron und Olivenöl von geringer Qualität, bereitet durch heißes Auspressen von Olivenpreßkuchen, die, kalt ausgepreßt, bereits die beste Oelsorte geliefert haben. Man wendet zu dieser Seife zwei Sorten künstlicher Soda an: die eine, milde Soda genannt, muß so rein wie möglich sein, sie dient zur Seifenbildung; die andere, viel Seesalz enthaltend und deswegen salzige Soda genannt, wird benutzt, um den ersten Seifen mit überschüssiger Fettsäure die nothwendige Menge von Basis zu liefern und dieselben aus der Lauge vollkommen abzuscheiden.

Die zerstoßene milde Soda wird mit ⅙ ihres Gewichts von Aetzkalk gemischt, der vorher gelöscht und in gemauerte Behälter (barquieux) eingetragen ist; man laugt die Mischung mehre Male nach einander aus und erhält so Laugen von abnehmender Stärke. Die Seifenbildung wird in großen gemauerten Kesseln mit geneigten Seiten und kupfernen Böden vorgenommen; zuerst gießt man eine Lauge von 12° hinein und bringt sie zum Sieden, worauf man allmählig das Oel hinzuschüttet unter fortwährendem Umrühren mit Haken. Nach einiger Zeit bringt man neue Lauge von 15° und später eine von 20° hinein. Die ganze Operation, das Vorsieden, dauert ungefähr 24 Stunden und liefert eine Seife mit überschüssiger Fettsäure; es ist wichtig dazu eine Soda anzuwenden,

die so vollkommen wie möglich von Seesalz befreit ist. Man schreitet nun zu einer andern Operation, (relargage), die zum Zwecke hat, eine mehr alkalische Seife zu erhalten, und sie aus der Lauge abzuscheiden; man bringt deswegen salzige Lauge von 20 bis 25° hinzu, ein Arbeiter gießt sie allmählig auf die Oberfläche der Flüssigkeit im Kessel und ein anderer vertheilt sie in der ganzen Masse durch fortwährendes Umrühren mit seinem Haken. Der bis dahin homogene und klebrige Seifenleim verwandelt sich in Klümpchen, die sich aus der wässrigen Flüssigkeit absondern. Man läßt 2 oder 3 Stunden lang absetzen und dann die Lauge abfließen. Nach dieser Operation (épinage) behandelt man die Seife noch zweimal mit frischer salziger Lauge, um der Seife die richtige Zusammensetzung zu geben; nachdem das letzte Wasser abgelaufen ist, arbeitet man den Seifenleim mit Schaufeln durch, um ihn homogen zu machen; dabei fügt man oft etwas schwache Lauge oder reines Wasser hinzu, je nach der Art von Seife, welche man bereiten will, gießt sie dann in die Formkästen und zerschneidet sie nach dem Erkalten in Stücke.

§ 1737. Im Handel findet man zwei Arten von Seife: weiße und marmorirte. Die bläulichen Adern, welche man in dieser letzten sieht, sind hervorgebracht durch einen geringen Gehalt von Seife, die Thonerde und Eisenoxydul zur Basis hat, und durch Eisensulfür, entstanden durch ein wenig Schwefelnatrium, welches immer in den Laugen enthalten ist. Diese fremdartigen Substanzen haben an und für sich keinen Nutzen, sie können selbst in einigen Fällen schädlich sein; ihre Anwesenheit ist aber ein sicheres Zeichen, daß die Seife nicht über 30% Wasser enthält, aus welchem Grunde diese Seife von den Consumenten gesucht ist. In der That ist der mehr Wasser enthaltende Seifenleim so flüssig und leicht und die metallischen Verbindungen setzen sich so leicht daraus ab, daß es nicht mehr gelingt, sie mit der Seife so zu vermischen, daß sich Adern darin bilden.

Um die weiße Seife zu erhalten vertheilt man den Seifenleim in schwacher Lauge bei einer gemäßigten Temperatur und

überläßt die Mischung in verschlossenen Kesseln der Ruhe; die Seifen von Thonerde und Eisenoxydul setzen sich zu Boden, die weiße obenaufschwimmende Seife hebt man ab und bringt sie in die Formkästen. Bei der Bereitung der marmorirten Seife fügt man weniger Lauge zu, die Thonerde- und Eisenseifen setzen sich nicht mehr vollständig ab und sondern sich nur in kleinen Adern in der Masse ab. Die Stücke von marmorirter Seife entfärben sich gewöhnlich an der Luft, weil das Eisenoxydul und das Eisensulfür sich in Eisenoxyd verwandeln; man erkennt aber die Marmorirung immer auf einer frischen Schnittfläche. Die marmorirten Seifen enthalten gewöhnlich 30% Wasser, die weißen nicht weniger als 40 bis 50%.

Die Harze bilden mit den Alkalien Salze, welche ähnliche Eigenschaften wie die Seifen haben; man fabricirt jetzt gelbe Seifen, worin die fetten Säuren zum Theil durch Colophonium ersetzt sind.

§ 1738. Die weichen Seifen werden mit Hanf-, Lein-, Rüböl, Thran u. s. w. bereitet; die Basis ist Kali. Ihre natürliche Farbe ist gelbbraun, man giebt ihnen aber gewöhnlich einen grünen Ton durch Zusatz von etwas Indigo. Die Darstellung ist mit der der harten Seifen fast gleich, man ersetzt nur die Natronlaugen durch Kalilaugen. Sobald die Seifenbildung beendigt und die Seife durchsichtig geworden ist, dampft man sie bis zur gehörigen Consistenz ab und gießt sie in Fässer. Diese Seife ist immer alkalischer, wie die Natronseife, und löst sich leichter in Wasser auf.

Die Toilettseifen sind meistens sehr wasserhaltige Natronseifen; man bereitet sie mit Olivenöl oder mit Talg; ihren angenehmen Geruch verdanken sie ätherischen Oelen, die man am Ende der Arbeit in die Formkästen gießt. Die durchsichtigen, farblosen oder gefärbten Seifen bereitet man durch Auflösen der wohlgetrockneten Talgseifen in Alkohol, hinreichendes Concentriren durch Destillation und Ausgießen der klaren und durchsichtigen Flüssigkeit in Formen, worin sie erhärtet. Man mischt außerdem verschiedene färbende organische Substanzen hinzu.

Chemische Grundsätze der Färbekunst.

§ 1739. Die Färbekunst hat heut zu Tage eine solche Entwicklung gewonnen, daß man, um eine vollständige Idee davon zu geben, eine Beschreibung liefern müßte, viel ausgedehnter als es die Grenzen dieses Lehrbuches gestatten. Wir müssen uns beschränken auf die Auseinandersetzung der chemischen Grundsätze, worauf die vorläufige Zubereitung der Gewebefasern beruht, welcher diese unterworfen werden müssen, um die zur Fabrikation der Gewebe erforderlichen Eigenschaften zu erlangen und die, worauf die Befestigung der färbenden Substanzen gegründet ist.

Vorbereitung der organischen Fasern.

§ 1740. Die zur Verfertigung von Geweben dienenden organischen Fasern sind vegetabilischen oder animalischen Ursprungs; die ersteren sind vorzüglich: Hanf, Flachs und Baumwolle; die letzteren: Wolle, Haare von Thieren und der Faden des Seidenwurms.

Die Baumwolle ist fast reine Cellulose, der Hanf und der Flachs sind aus langen Holzfasern zusammengesetzt, die im trocknen Zustande aneinander hängen durch einen gallertartigen Stoff, den man Pectin genannt hat, obgleich es von dem, welches man in den Früchten findet, wahrscheinlich verschieden ist; man muß es den Fasern entziehen, um sie zum Spinnen und Weben geeignet zu machen. Zu diesem Zwecke unterwirft man sie dem Rotten, welches darin besteht, sie in Bündeln unter Wasser zu tauchen, bis sie anfangen eine Gährung zu erleiden, die sich in den stehenden Wässern durch einen höchst unangenehmen Geruch bemerklich macht. Man zieht dann die Bündel aus den Rösten heraus und läßt sie an der Luft trocken werden, danach unterwirft man sie mechanischen Operationen, die zum Zwecke haben die fremdartigen, durch das Trocknen nach dem Rotten zerbrechlich gewordenen, Substanzen

zu entfernen und die Fasern zu isoliren. Der Hanf und der Flachs sind, so zubereitet, geeignet zum Spinnen, wodurch man ungebleichtes Garn erhält, welches ohne Weiteres zum Weben verwendet wird. Die Baumwolle erfährt diese vorläufige Zubereitung nicht, sie ist unmittelbar zum Spinnen und dann zum Weben geeignet.

§ 1741. Die natürliche rohe Wolle der Thiere ist von einer beträchtlichen Menge von fremdartigen Materien durchdrungen, gemeiniglich unter dem Namen: Schweiß bekannt, die hauptsächlich aus Substanzen bestehen, welche in Wasser löslich sind, und aus Fetten, welche darin unlöslich sind. Meistens werden die Schaafe vor dem Scheeren gewaschen und die danach erhaltene Wolle nennt man: auf dem Rücken gewaschne Wolle; sie hat auf diese Weise den größten Theil der in Wasser löslichen Substanzen verloren, und einen Theil der Fette, die im aufgeschwemmten Zustande fortgeführt worden sind. Die Wolle, welche dieser Waschung auf dem Rücken nicht unterworfen worden ist, nennt man ungewaschene Wolle. Die Operation, welche zum Zweck hat, die ungewaschene und die auf dem Rücken gewaschene Wolle von den fremdartigen Materien zu befreien, nennt man das Abfetten oder Entschweißen.

Wenn man ungewaschene Wolle zu seiner Verfügung hat, so vereinigt man ihr Abfetten mit dem der auf dem Rücken gewaschenen Wolle auf folgende Weise: man bereitet ein Bad aus 300 Liter Wasser und 72 bis 78 Liter gefaultem Harn und erwärmt dieses für leicht zu entfettende oder weiche Wolle auf 50 bis 60°, für sehr viel Schweiß enthaltende oder harte Wolle auf 70 bis 75°. Man beginnt damit in dieses Bad 3 bis 4 Kil. ungewaschene Wolle einzutauchen, die man zehn Minuten lang mit einem Stabe durchrührt; man zieht sie dann heraus und läßt sie über dem Kessel abtropfen. Man behandelt dann eine andre Partei von 3 bis 4 Kil. ebenso und fährt fort, bis man im Ganzen 40 Kil. Wolle verbraucht hat. Darauf fügt man dem Bade 6 bis 7 Kil. von gefaultem Harn zu und läßt 50 Kil. auf dem Rücken gewaschener Wolle

hindurchgehen, deren Entfetten sowohl durch das kohlensaure Ammoniak des gefaulten Harns, als durch die aus der ungewaschenen Wolle stammenden alkalischen Substanzen bewirkt wird. Man wiederholt dieselbe Operation mit einer neuen Partie Wolle von 40 Kil., wonach man wiederum 6 bis 7 Liter von gefaultem Harn dem Bade zusetzt und darin 20 Kil. ungewaschene Wolle wäscht. Man fährt so den ganzen Tag fort mit dem aufeinanderfolgenden Entfetten von ungewaschener und auf dem Rücken gewaschener Wolle, in den oben angegebenen Verhältnissen, indem man beim jedesmaligen Einbringen von ungewaschener Wolle Harn hinzufügt. Nach dieser ersten Operation ist die ungewaschene Wolle der andern gleich zu achten und derselben Behandlung zu unterwerfen.

Wenn der Wollwäscher keine ungewaschene Wolle zur Verfügung hat, so setzt er das Bad aus 650 Liter Wasser und 300 Liter Harn zusammen; er erwärmt es auf 50 bis 60° und läßt 30 Kil. Wolle in fünf Partien hindurchgehen; jede Partie bleibt 12 bis 15 Minuten in dem Bade. Er fügt dann ein Liter Wasser und zwei Liter Harn hinzu und nimmt darauf das Entfetten einer neuen Portion von 30 Kil. Wolle vor; dasselbe Bad gebraucht er einen ganzen Tag hindurch zu den Waschungen. Einige Wäscher setzen dem Bade Thonmergel zu.

Die auf dem Rücken gewaschene Wolle enthält nicht unter 15% Schweiß, die ungewaschene aber viel mehr; sie verliert durch Waschung, Entfetten und Trocknen bis zu 60 oder 70% ihres Gewichts. Enthält die ungewaschene Wolle weniger als 5% Schweiß, so hat man sie oft mit Seife oder Soda entfettet.

Die fetten Stoffe des Schweißes sind eigenthümlicher Natur; man hat ihnen die Namen Stearerin und Elaierin gegeben, das erste ist fest aber unkrystallisirbar, das zweite ist ölig. Diese Substanzen verseifen sich nicht mit schwachen alkalischen Laugen; läßt man sie eine lange Zeit hindurch mit Aetzkalilauge sieden, so findet man in der Flüssigkeit zwei Salze, gebildet aus Kali und zwei eigenthümlichen Fettsäuren, welche man Stearerin- und Elaierinsäure genannt hat; es ist aber nicht gelungen, darin eine neutrale dem Glycerin analoge

Substanz nachzuweisen. Es ist möglich, daß der Sauerstoff der Luft bei der Bildung dieser Fettsäuren mitwirkt.

Nach dem Entfetten wird die Wolle einer Waschung in fließendem Wasser in Weidenkörben unterworfen. Soll sie vollkommen weiß werden, so breitet man sie einige Zeit lang in Kammern aus, in denen Schwefel verbrannt wird; die schweflige Säure vollendet die Entfärbung (§ 131), und der Ueberschuß wird aus der Wolle durch neue Waschungen entfernt. Es ist wichtig die Einwirkung der schwefligen Säure nicht zu sehr zu verlängern, da diese auf die stickstoffhaltige Materie der Wolle zersetzend einwirkt.

Die Wolle enthält außerdem einen unmittelbaren schwefelhaltigen Stoff, den man ihr durch wiederholtes Eintauchen in Kalkwasser entziehen kann. Die Wolle, welche man mit einer schwachen alkalischen Lauge erhitzt hat, entbindet Schwefelwasserstoff, wenn man sie darauf mit angesäuertem Wasser erwärmt; sie färbt sich schwarz, wenn man sie mit einer Lösung eines Bleisalzes oder von Zinnoxydul kochen läßt.

§ 1742. Die rohe Seide, so wie man sie durch das Abhaspeln der Cocons erhält, ist von einer gallertartigen Substanz durchdrungen, welche ihr viel Steifheit und meistens eine goldgelbe Farbe giebt. Diese Substanz, die ungefähr ein Viertel des Gewichts der rohen Seide ausmacht, wird durch alkalische Flüssigkeiten leicht gelöst; da aber die kaustischen Alkalien die Seide selbst angreifen, so wendet man fast immer Seife und nur selten Soda an.

Die Operation nennt man das Entschälen der Seide; sie zerfällt in drei aufeinanderfolgende Operationen; das Degummiren, das Kochen und das Weißmachen. Das Degummiren geschieht in einem verzinnten Kessel, der auf 100 Th. Seide 1800 bis 2500 Theile Wasser und 30 Theile Seife enthält. Durch Erhitzen bis zum Sieden löst man zuerst die Seife auf, dann fügt man kaltes Wasser hinzu, um die Temperatur auf 90 bis 95° zu erniedrigen; darauf taucht man die Seide hinein in Gebinden, welche von Stäben (lisoirs) getragen werden. Man läßt sie darin, bis sie die gallertartige Materie

vollständig verloren hat, windet sie dann an dem Ringpfahle aus und lockert sie auf. Diese Operation dauert ¾ bis 1½ Stunden. Darauf vereinigt man mehrere Gebinde und bildet daraus eine Tasche, welche man 1½ Stunden lang in einem Bade, das 1 bis 1½ % Seife enthält, sieden läßt; dies ist das Kochen. Man löst die Taschen auf, ringt die Gebinde aus, lockert sie an dem Ringpfahle auf und wäscht sie zuerst in schwacher Sodalauge, dann in Flußwasser. Das Weißmachen besteht darin, die Seide, an Stäben aufgehängt, in ein auf 95° erhitztes Bad zu tauchen, welches aus 300 Liter Wasser und 500 bis 750 Grammen weißer marseiller Seife besteht. Die Seide, welche blendend weiß sein muß, wird außerdem mit schwefliger Säure behandelt.

Vorläufige Zubereitung der Zeuge.

§ 1743. Die Baumwollenzeuge, welche bedruckt werden sollen, werden gesengt oder geschoren, um die Fasern (peluches), welche aus dem Gewebe hervorstehen, zu entfernen. Das Scheeren wird mittelst einer Maschine (tondeuse) ausgeführt, die aus zwei drehbaren Cylindern besteht, deren einer, mit Bürsten versehen, die Fasern in die Höhe bringt, während der andere, mit in Schraubenlinien gestellten Messern besetzt, sie abschneidet. Bei dem Sengen läßt man das Zeug schnell über einen metallenen Halbcylinder gehen, der fast weißglühend gemacht ist, wodurch der Flaum verbrennt.

§ 1744. Sollen die Baumwollenzeuge völlig weiß werden, so werden sie dem Bleichen unterworfen. Diese Operation wird ebenfalls, aber mehr oder weniger vollständig, bei den Geweben ausgeführt, welche gefärbt werden sollen.

Das Bleichen der Leinwand und der Baumwollenzeuge geschieht nach zwei verschiedenen Methoden: 1) durch Waschen mit alkalischen Laugen und Ausbreiten auf dem Rasen; 2) durch Chlor oder unterchlorigsaure Alkalien.

Die erste Methode ist die älteste; sie wird hauptsächlich zum Bleichen von Leinen und Hanfleinen angewendet. Sie

besteht aus folgenden Operationen: 1) das Ausfetten oder Degummiren, welches darin besteht, das Leinen 24 Stunden lang in eine schwache Aetzkalilauge, die auf etwa 37° erwärmt ist, einzutauchen, zu waschen, und es danach 20 Minuten lang in derselben alkalischen Lauge kochen zu lassen; 2) das Sengen, welches darin besteht, wie wir gesagt haben (§ 1743), das ausgefettete Leinen zu rösten, nachdem es mit Wasser gewaschen und zwischen den Cylindern zusammengepreßt worden ist; 3) das Bleichen, welches in einem sechsstündigen Kochen mit einer alkalischen Lauge, die ein Theil Aetzkali auf 16 Th. Leinen enthält, einer Waschung in fließendem Wasser und einer 5 bis 6stündigen Ausbreitung auf Rasen, besteht. Man wiederholt die alkalischen Waschungen und die Ausbreitung auf dem Rasen, bis das Leinen vollkommen weiß geworden ist. Während der Ausbreitung auf dem Rasen entfärben sich die färbenden Substanzen unter dem Einflusse der Sonnenstrahlen und der Feuchtigkeit; sie nehmen Sauerstoff auf und ändern sich um in neue, in den alkalischen Flüssigkeiten leichter lösliche Substanzen. Endlich läßt man die Leinwand ein auf 40 bis 50° erwärmtes Bad passiren, es enthält $\frac{1}{60}$ Schwefelsäure und dient dazu die Metalloxyde aufzulösen; endlich wäscht man sie im Fluß und bringt sie zum Kalander. Diese Methode kostet viel Zeit; die Chlorbleiche geht rascher von Statten. Das Chlor wirkt auf die färbenden Substanzen in Gegenwart von Wasser; es zersetzt dieses Wasser in Wasserstoff, der sich mit dem Chlor zu Chlorwasserstoffsäure vereinigt, und in Sauerstoff, der in statu nascenti die harzigen und färbenden Substanzen oxydirt und sie in den alkalischen Laugen löslich macht. Die unterchlorigsauren Salze werden zu Chlormetallen und wirken durch den freiwerdenden Sauerstoff aus der unterchlorigen Säure und der Base zugleich; die Mitwirkung einer Säure bei der Zersetzung des unterchlorigsauren Salzes befördert die Entfärbung. Es ist also bei diesen beiden Methoden entschieden immer eine oxydirende Wirkung, welche die Entfärbung und Zerstörung der fremdartigen Stoffe veranlaßt.

Man wendet jetzt zum Bleichen der Leinwand immer eine

wässrige Lösung von unterchlorigsaurem Kalk an. Es ist vorzuziehen, verdünnte Lösungen anzuwenden, weil man dann weniger Gefahr läuft, die holzige Materie des Gewebes zu verändern; das Bleichen erfordert dann aber mehr Zeit.

Die Leinwand wird sogleich, nachdem sie den glühenden Cylinder passirt hat, um gesengt zu werden, in einen Zuber mit Wasser geworfen, welches sie abkühlt. Sie bleibt 24 Stunden darin und verliert dadurch eine ansehnliche Portion von löslichen Stoffen. Man preßt sie vollständig durch Klopfen oder zwischen Cylindern aus, dann läßt man sie 12 Stunden lang in einem durch Dampf geheizten mit Wasser angefüllten Zuber, worin man sie mit abwechselnden Lagen von gelöschtem Kalke schichtet. Nach einem neuen Klopfen läßt man sie 12 Stunden in einer Aetznatronlauge liegen, die für 300 Theile Leinwand aus 10 Theilen Aetznatron und 1500 Th. Wasser zusammengesetzt ist. Man ersetzt diese Lauge dann durch eine andre, welche nur 7,5 Aetznatron enthält, und läßt diese ebenfalls 12 Stunden einwirken. Die vollständig ausgepreßte Leinwand wird mit Chlorkalk und dann mit Schwefelsäure behandelt. Das Chlorkalkbad enthält gewöhnlich 0^{liter},15 Chlor auf 1 Liter Wasser; die Leinwand wird hineingetaucht und geht beim Herausnehmen aus dem Bade durch zwei hölzerne Cylinder, welche sie zusammenpressen; unmittelbar darauf kommt sie in ein durch Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure angesäuertes Bad, welche das Bleichen durch Isolirung der unterchlorigen Säure bewirken. Nach einer Waschung im Fluß wird die Leinwand zum zweiten Male der aufeinanderfolgenden Einwirkung von alkalischen Laugen, von Chlorkalk und von einem sauren Bade unterworfen.

Nachdem die Leinwand im Flusse vollständig ausgewaschen worden ist, trocknet man sie in Trockenhäusern und giebt ihr durch eine Appretur mit Stärke mehr Festigkeit (corps).

Beizung.

§ 1745. Die Materien der Gewebe haben zu einer großen Anzahl von färbenden Substanzen eine hinreichend große Ver=

wandtschaft, um sie auf ihrer Oberfläche zu fixiren und eine intensive Färbung anzunehmen. Die Vereinigung ist indessen selten so innig, daß die Färbung dem Waschen, zumal mit den Alkaliseifen, widerstände. Man giebt ihr eine viel größere Festigkeit und zugleich mehr Farbenglanz, indem man vorher gewisse Substanzen auf die Gewebefasern niederschlägt, die zu diesen Fasern mehr Verwandtschaft als die färbenden Stoffe allein haben und zugleich die Eigenschaft, mit den färbenden Stoffen Verbindungen zu bilden, die beständig genug sind, um dem Waschen mit reinem Wasser und mit Seifenwasser widerstehen zu können. Diese Substanzen, welche, so zu sagen, zur Vermittlung zwischen den Gewebefasern und den färbenden Materien dienen, werden Beizen genannt. Die Verwandtschaften, vermöge derer sie sich auf den Geweben befestigen, zeigen indessen gegen diejenigen, welche wir bei den gewöhnlichen chemischen Processen kennen, die wesentliche Verschiedenheit, daß bei diesen letzteren die Verbindungen gewöhnlich nur stattfinden zwischen fein zertheilten Stoffen, und wenn bei jenen eine zusammenhängende Masse an Verbindungen oder Zersetzungen Theil nimmt, so verliert der in eine Verbindung eintretende zusammenhängende Stoff seinen Zusammenhang; während beim Färben die Gewebefasern ihre Gestalt und ihren Zusammenhang behalten, ohne daß die Beizen und die färbenden Substanzen, welche sich darauf befestigen, irgend eine Zertheilung bewirken. Gewisse Beizen verändern die Schattirung der färbenden Substanzen nicht, es sind die Thonerdesalze und das Zinnchlorür. Von andern wird im Gegentheil die Farbe verändert, so von den Salzen von Eisen, Mangan und Kupfer. Die als Beizen in Anwendung kommenden Thonerdesalze sind: die schwefelsaure und essigsaure Thonerde und der Alaun. Das Beizen mit Alaun wird auch die Alaunung genannt.

Um die Zeuge von Baumwolle, Leinen oder Hanf zu alaunen, läßt man sie 24 Stunden in einem lauwarmen Bade, welches auf vier Theile Zeug einen Theil Alaun enthält; ein Theil des Alauns befestigt sich auf dem Zeuge und macht dieses geeignet, die Färbung aufzunehmen. Für die dunklen Farben

wendet man gewöhnlichen Alaun des Handels an; für die hellen Schattirungen aber bedient man sich des römischen oder gereinigten Alauns (§ 600), weil der gewöhnliche Alaun immer ein wenig schwefelsaures Eisenoxydul enthält, welches die Farbenschattirung modificiren würde.

Um die Wolle zu alaunen, beginnt man damit, sie eine Stunde in Kleienwasser kochen zu lassen; dann wäscht man sie in reinem Wasser und läßt sie zwei Stunden unter häufigem Umrühren in einer kochenden Alaunlösung, die 10 bis 15% Alaun enthält; man fügt der Lösung gewöhnlich etwas gereinigten Weinstein zu, welcher das Absetzen der Thonerde auf das Gewebe erleichtert, vielleicht durch Umwandlung eines Theils der schwefelsauren Thonerde in die leichter zersetzbare weinsteinsaure Thonerde. Wenn die Wolle alaunt ist, so überläßt man sie zwei Tage lang sich selbst, bevor man sie färbt, um eine innigere Vereinigung der Beize mit den Fasern zu bewirken.

Die Alaunung der Seide macht man kalt, indem man sie 15 bis 16 Stunden lang in einem Bade läßt, welches $\frac{1}{60}$ Alaun enthält. Nach Ablauf dieser Zeit zieht man sie heraus und wäscht sie in fließendem Wasser.

Die essigsaure Thonerde, welche oft zum Beizen der vegetabilischen Zeuge für gewisse Farben angewendet wird, bereitet man durch Zersetzung des Alauns mit essigsaurem Blei; die so erhaltene Lösung von essigsaurer Thonerde wird gewöhnlich durch Stärke oder Gummi verdickt.

Die mit Alaun gebeizten vegetabilischen Zeuge werden noch vor dem Färben einer Operation unterworfen, deren Wirkung man sich noch nicht recht deutlich erklären kann; man taucht die Zeuge einige Zeit in zwei Wasserbäder, worin man 6 bis 8% Kuhmist vertheilt hat. Dem ersten dieser Bäder fügt man eine gewisse Menge Kreide hinzu, welche die Sättigung der Säure zum Zwecke zu haben scheint, die sich zum Theil mit der Beize auf dem Gewebe befestigt; das zweite Bad enthält nur Wasser und Kuhmist. Man giebt diesen Bädern, je nach der Natur der Gewebe und der Beizen, verschiedene Temperaturen. Der Kuhmist scheint durch die Phosphate

zu wirken, welche er enthält, denn man kann ihn durch eine Mischung aus phosphorsaurem Natron und phosphorsaurem Kalk ersetzen.

Das Zinnchlorür wendet man vornehmlich an zur Herstellung der Zinnoxydbeize; dieses Oxyd befestigt sich auf den Geweben sehr stark. Man gebraucht auch oft das Zinnchlorid, welches im Allgemeinen die Farben lebhaft macht, vorzüglich die rothen Farben der Cochenille und des Krapps. Die Eisenoxydbeize wird durch essigsaures Eisenoxydul hervorgebracht, welches man durch Einwirkung von Holzessig auf altes Eisen bereitet.

Färben.

§ 1746. Wenn die Zeuge gebeizt sind, so taucht man sie, um sie zu färben, in die Lösung eines Farbstoffes; man hält die Temperaturen verschieden und läßt die Zeuge bald länger, bald kürzer in den Lösungen, je nach der Natur des Gewebes und der Farben, welche man zu erhalten wünscht. Es ist wesentlich zur gleichmäßigen Färbung, daß alle Theile des Zeuges gleich lange Zeit in der Farbelösung bleiben; zu diesem Zwecke bedient man sich einer hölzernen Rolle, die über der Färbekufe angebracht ist und auf welche das Zeug aufgerollt ist; man rollt das Zeug ab und läßt es nacheinander in das Bad hinunter. Sobald das Zeug völlig eingetaucht gewesen ist, rollt man es von Neuem auf die Rolle und fährt so fort, bis es stark genug gefärbt ist. Um gleichmäßige Färbungen zu erhalten, ist es vorzuziehen, mehrere nacheinanderfolgende Bäder anzuwenden, die immer reicher an färbender Materie sind; man beginnt mit den an Farbstoff ärmsten Bädern.

Die Bäder sind bald aus einer einzigen färbenden Substanz gebildet, bald zusammengesetzt aus mehreren gemischten Farbstoffen, bald endlich läßt man das Zeug nacheinander zwei Bäder passiren, welche jedes eine besondre färbende Materie enthalten, wodurch man Zwischenfärbungen erhält. Man macht oft die Farben durch Waschungen mit Seifenwasser oder mit

andern Lösungen lebhaft. Es ist uns unmöglich hier die Beschreibung der Zubereitung der verschiedenen Färbeküpen und der von dem Färber in Anwendung kommenden Kunstgriffe zu geben; um davon eine genaue Vorstellung zu geben, müßten wir in's Detail eingehen, was der Plan dieses Lehrbuchs nicht gestattet.

§ 1747. Man druckt auf die geglätteten Zeuge Muster in verschiedenen Farben; dieses Drucken geschieht sowohl durch wirkliches Aufdrucken von färbenden Materien mittelst hölzerner, erhaben gravirter Platten oder erhaben oder vertieft gravirter Walzen, als auch durch alleinige Anwendung von Beizen und nachfolgendes Ausfärben in der Kufe. In diesem letzteren Falle befestigen sich die Farbstoffe nur auf den gebeizten Mustern, diese allein färben sich dauerhaft und der Grund des Zeugs behält seine ursprüngliche Farbe nach passenden Waschungen.

Die Farbstoffe, welche man durch direkten Druck auf die Zeuge bringt, müssen verdickt sein, damit sie nicht fließen und die Zeichnungen ihre Reinheit behalten. Die verdickenden Substanzen sind Stärke, gekocht oder mehr oder weniger geröstet, Senegalgummi und Traganth, denen man oft eine gewisse Menge Pfeifenthon und manchmal Leim zusetzt. Die Zeuge müssen zuvor gebeizt oder die Beize der Farbe zugemischt werden.

§ 1748. Um es verständlich zu machen, wie man die Muster durch das Färben hervorbringt, werden wir einige Beispiele geben. Gesetzt, man wollte ein rothes Muster auf einem weißem Zeuge erhalten: man druckt dann auf das Zeug das Muster mit verdickter Thonerdebeize und läßt das Zeug durch die Krappküpe gehen. Der Farbstoff wird sich nur auf dem gebeizten Muster dauerhaft befestigen und nach den Waschungen wird dieses allein zurückbleiben. Wenn man hingegen ein weißes Muster auf rothem Grunde haben will, so druckt man das Muster mit einer öligen passend verdickten Substanz auf und läßt dann das Zeug durch die Beize gehen; das Muster wird auf diese Weise reservirt werden und wenn man das Zeug in die Krappküpe bringt, so wird sich allein der Grund

roth färben. Man kann auch noch anders operiren; man färbt das Zeug gleichförmig roth und druckt darauf das Muster mit einer Pflanzensäure, die hinreichend verdickt und nicht flüchtig ist, z. B. mit Citronen- oder Weinsäure, darauf läßt man das Zeug ein Chlorkalkbad passiren, wodurch das mit Säure getränkte Muster unmittelbar entfärbt, der Grund aber nicht merklich angegriffen wird. Man nennt dieses Verfahren: das Operiren mit Aetzbeizen.

Um ein violettes Muster auf einem mehr oder weniger dunklen rothen Grunde zu erhalten, beizt man das Zeug mit Alaun, druckt darauf das Muster mit verdickter Eisenbeize und bringt das Zeug in die Krappküpe; der Grund wird sich roth färben, das Muster violett. Will man hingegen ein rothes Muster auf violettem Grunde haben, so beizt man das Zeug mit Alaun, druckt darauf das Muster mit einer öligen Substanz, beizt dann mit essigsaurem Eisen und bringt endlich, nachdem man die ölige Reservage durch alkalische Laugen fortgeschafft hat, das Zeug in die Krappküpe.

Die aus mehr als zwei Farben zusammengesetzten Muster erhält man mit Maschinen mit mehreren Cylindern, deren jeder auf das Zeug eine besondere Beize druckt, oder eine Reservage, oder eine Aetzbeize, wonach das Zeug in die Farbeküpen gebracht wird.

Diese Verfahrungsarten sind bei Weitem nicht die einzigen, welche beim Färben befolgt werden, sie genügen aber, um einen allgemeinen Begriff davon zu geben.

Befestigung der Farben durch Dampf.

§ 1749. Viele Farben befestigen sich dauerhafter und nehmen schönere Schattirungen an, wenn man die gefärbten Zeuge der Einwirkung von Dampf aussetzt. Unter dem Einflusse der Wärme wird die Vereinigung der Gewebefasern mit den Beizen und Farbstoffen inniger, und die Schattirungen werden oft auf eine eigenthümliche Weise modificirt.

Gerben der Häute.

§ 1750. Die Häute der Thiere verfaulen leicht in feuchter Luft; sie erhalten sich in trockner Luft lange Zeit, werden aber hart und zerbrechlich. Die Operation des Lohens hat zum Zwecke, die thierische Materie mit einer gewissen Menge von Gerbsäure zu verbinden, welche die Häute unverfaulbar macht und ihnen Geschmeidigkeit und Undurchdringlichkeit ertheilt, welche man noch durch Klopfen oder Walzen, die Zurichtung, vermehrt. Die gegerbte Haut bekommt den Namen Leder. Man verwendet zum Gerben drei Sorten Häute: grüne Häute, das sind die frischen Häute, welche kurze Zeit nach dem Abziehen vom Thiere zum Gerben gebracht werden; trockne und gesalzene Häute, welche aus entfernten Gegenden, vorzüglich aus Südamerika, kommen. Vom Leder unterscheidet man zwei Arten: weiches Leder, welches nach dem Gerben geschmeidig bleiben muß, und hartes Leder, welches im Gegentheil die größte Härte und die möglichst größte Undurchdringlichkeit erlangen muß. Die weichen Leder werden aus Häuten von Kühen, Kälbern, Pferden u. s. w. bereitet; zur Verfertigung der harten Arten von Leder benutzt man Ochsen- und Büffelhäute. Man bereitet außerdem aus Schaaf- und Ziegenfellen dünne und sehr geschmeidige Sorten Leder, entweder für die Weißgerberei zur Fabrikation von Handschuhen, oder für die Saffiangerberei.

Die zu weichem Leder bestimmten Häute werden zuerst in fließendem Wasser gewaschen, welches sie erweicht und vom Blute reinigt und sie von allen löslichen Bestandtheilen befreit; diese Operation dauert bei grünen Häuten nur 2 bis 3 Tage, bei trocknen oder gesalzenen Häuten aber viel länger; diese müssen mehreren Waschungen unterworfen, gewalkt und mit dem Streicheisen behandelt werden, bis sie die gewünschte Geschmeidigkeit erlangt haben.

Nachdem die Häute vom Blute gereinigt sind, werden sie in das Lokal zum Enthaaren gebracht, worin gewöhnlich

fünf Behälter mit mehr oder weniger starker Kalkmilch sich befinden. Man läßt die Häute die fünf Behälter nach einander passiren, indem man mit den an Kalk schwächsten (pelain mort) anfängt, und mit dem endigt, der mit frischem gelöschten Kalk beschickt worden ist (pelain neuf). Jeder Behälter faßt 200 bis 300 Häute, die ganze Operation dauert 3 bis 4 Wochen.

Nachdem das Enthaaren beendigt ist, nimmt man das Scheeren vor, was darin besteht, die Häute von oben nach unten mit einem stumpfen Messer zu schaben, um die Haare wegzunehmen, sie zu waschen und dann auf der Streckbank zu bearbeiten: 1) um die noch anhängenden Fleischtheile fortzubringen; 2) um die unnützen Theile wegzuschneiden und die Ränder immer mehr als das Uebrige zu beschneiden; 3) um der Haarseite der Häute die Rauhigkeit zu benehmen, was mit einem harten, glatten Sandsteine geschieht; 4) um beide Seiten der Häute vollkommen zu reinigen, was unter häufigem Einweichen der Häute mit einem kreisförmigen Messer ausgeführt wird.

Nach diesen verschiedenen Operationen werden die Häute dem Schwellen unterworfen, wobei sie mehrere Tage hindurch in schwach sauren Flüssigkeiten gelassen werden; man wendet dazu gewöhnlich die Lohbrühe, einen Aufguß von ausgebeizter Lohe an, das heißt, von solcher Lohe, die durch das Gerben der Häute in den Gruben erschöpft, durch Einwirkung der Luft sauer geworden ist und dann eine gewisse Menge von Milchsäure enthält. Während der ersten vier Tage nimmt man die Häute jeden Tag heraus und fügt jedes Mal ausgebeizte Lohe hinzu; dann läßt man sie 3 oder 4 Tage in der Lohbrühe ruhig liegen, um das Schwellen zu beendigen, und bringt sie darauf in einen schwachen Aufguß von neuer Lohe, worin man sie 14 Tage läßt, indem man von Zeit zu Zeit die Flüssigkeit verstärkt. Die Häute unterliegen so dem Anfange des Gerbens und werden zum wirklichen Gerben in den Gruben vorbereitet. Diese Gruben sind von wasserdichtem Mauerwerke; man thut zuerst eine Lage alter Lohe von $0^m,15$ Dicke hinein, diese bedeckt man wieder nur einige Centimeter hoch mit frischer Lohe

und legt darauf die Häute, abwechselnd geschichtet mit Lohe; endlich über die letzte Lohschicht legt man eine Schicht von ausgebeizter Lohe von $0^{m},3$ Dicke, welche man mit Bohlen zudeckt, die mit Steinen beschwert sind. Man läßt dann in die Grube Wasser, welches schon durch Lohe gesättigt ist, laufen, hinreichend um die ganze Masse anzufeuchten, den Gerbstoff aufzulösen und ihn allmählig mit den Häuten in Berührung zu bringen.

Die so angefüllten und 600—700 Häute enthaltenden Gruben werden 5—8 Monate sich selbst überlassen, nur einmal in diesem Zeitraume werden die Häute herausgenommen und die zwischengelegte Lohe erneuert.

§ 1751. Bei der Bearbeitung der starken Leder ersetzt man die Operation des Enthaarens, die nicht kräftig genug einwirken würde, durch eine schwache faule Gährung, der man die Häute in heißen Zimmern unterwirft, in welche man Dämpfe leitet. Man enthaart darauf die Häute wie gewöhnlich, legt sie in die Lohbrühe, welcher man mehrmals von Zeit zu Zeit ein wenig Schwefelsäure, die das Schwellen befördert, zusetzt; dann bringt man sie mit Lohe in die Gruben, worin man sie 1½ bis 2 Jahre läßt.

Man kann das Gerben viel rascher bewerkstelligen durch die Behandlung der geschwellten Häute mit Lohbrühen, Schnellgerberei; man läßt dabei die Häute 2 oder 3 Wochen in Aufgüssen von Lohe, welche man oft durch stärkere ersetzt. Die so bereiteten Leder sind nicht so stark und bekommen eine dunklere Farbe, wodurch sie im Handelswerthe sinken.

§ 1752. Wenn die Häute gegerbt sind, reinigt man sie auf Tischen mit Bürsten und trocknet sie dann während einiger Tage an der Luft. Darauf werden sie gehämmert oder geglättet, um ihnen den passenden Grad von Dichtheit zu geben. Das Leder wird dann meistens noch verschiedenen mechanischen Operationen unterworfen oder mit fetten Stoffen getränkt, je nach dem Gebrauche, wozu es bestimmt ist. Es wird meistens mit essigsaurem Eisenoxydul schwarz gefärbt, welches man durch Auflösung von altem Eisen in sauer gewordenem Biere erhält;

man bringt mehrere Schichten dieses Salzes auf das Leder; die Gerbsäure verbindet sich mit dem Eisenoxydul, welches an der Luft in Eisenoxyd übergeht und eine sehr intensiv schwarze Färbung hervorbringt.

§ 1753. Für die Weißgerberei verwendet man die Häute von Schaafen und jungen Ziegen. Das Enthaaren geschieht durch Bestreichen der Fleischseite der Haut mit einer Abkochung von Kalk nnd Rauschgelb, nach 24 Stunden lösen sich die Haare mit der größten Leichtigkeit ab. Man giebt dann den Häuten auf der Streckbank mehrere Formen und läßt sie im Winter 3 Wochen, im Sommer nur 2 oder 3 Tage in einem Kleienbade liegen, welches durch die Gährung Milchsäure erzeugt und das Schwellen der Häute beendigt. Man macht die Häute nicht mehr durch Gerbsäure, sondern durch Chloraluminium unverfaulbar, und bringt sie zu diesem Zwecke in eine heiße Lauge, die für jede Haut 600—900^{gr} Alaun und 150 bis 200^{gr} Kochsalz enthält. Man macht sie darauf weiß durch zwölfstündiges Einwässern in einem Bade, welches für jede Haut 600—700^{gr} Waizenmehl und ein halbes Eigelb enthält; man knetet dieses zur Honigdicke an, indem man von der lauwarmen Lauge, die zur Alaunung gedient hat, hinzufügt. Die Häute werden dann getrocknet und mehreren mechanischen Operationen unterworfen.

§ 1754. Der Saffian wird meistens aus Ziegenfellen bereitet. Man fleischt sie aus, enthaart sie mit Kalk, wäscht sie lange Zeit und mit der größten Sorgfalt aus, um den Kalk vollständig fortzunehmen, der der Güte des Leders viel schaden würde; um dieses vollständiger zu erreichen, läßt man die Felle auch wohl 24 Stunden lang in einem sauergewordenen Kleienbade. Die Felle, welche bestimmt sind, roth gefärbt zu werden, werden zwei und zwei zusammengenäht, die Fleischseite nach innen, so daß sie einen Beutel bilden, der undurchdringlich genug ist, um von Luft aufgeblasen sich zu erhalten. Man bringt sie darauf zuerst in ein Bad von Zinnchlorür, welches als Beize dient, dann in ein Cochenillenbad zum Färben. Nachdem sie ausgespült sind, trennt man den Beutel an einer Seite

auf und bringt die gerbende Substanz hinein, aber nicht Lohe, sondern den an Gerbsäure reicheren Sumach. So zugerichtet rührt man sie in einer schwachen Sumachlösung vier Stunden lang um und läßt sie dann noch 2 Tage darin. Der Saffian, welcher eine andere Farbe als roth bekommen soll, wird vor dem Färben gegerbt. In allen Fällen unterliegt er, bevor er in den Handel gegeben wird, noch mehreren mechanischen Zubereitungen.

Verkohlung des Holzes und der Steinkohle.

§ 1755. Die meisten Holzkohlen werden in den Wäldern durch Verkohlung in Meilern gewonnen. Auf eine wohl geebnete Tenne legt man vertikal drei oder vier dicke Scheite, die einen Schornstein von 0^{m},25 bis 0^{m},30 Weite bilden, um welchen man das Holz aufrecht stellt in drei übereinanderliegenden Stockwerken, deren Durchmesser allmählig abnehmen, so daß sie einen auf seine breite Basis gestellten Kegelstumpf bilden. Das dickste Holz wird der Axe des Meilers am nächsten gestellt, das dünnste und das dünne Astwerk wird nach der Oberfläche zu gelegt. Man bedeckt den Meiler mit Blättern, Erde und Kohlenabfällen, Lösche genannt, die von früheren Verkohlungen herstammen. Im Umfange der Basis des Meilers angebrachte Oeffnungen dienen zur Zuführung der zur Verbrennung nöthigen Luft.

Sobald der Meiler errichtet ist, zündet man in dem Schornsteine ein Feuer von dünnem Holze an, welches man 2 bis 3 Stunden lang unterhält; dann hat das Feuer die nahe daran liegenden Scheite ergriffen und der Schornstein ist fast vollständig mit kleinen Kohlen angefüllt; man bedeckt diesen dann und macht in dem Umfange des Meilers in der oberen Gegend Löcher, die wie Schornsteine wirken und die Verbrennung zu sich hin ziehen. Zuerst entweichen daraus weiße, dicke Dämpfe, nach einiger Zeit werden diese durchsichtiger und bläulich, was ein Zeichen ist, daß die Verkohlung in den oberen Theil des Meilers vorschreitet. Man verstopft dann die oberen Löcher

und bringt neue tiefer an, welche man wiederum schließt, wenn sich dieselben Zeichen zeigen; man fährt so fort, bis man die Basis des Meilers erreicht hat. Die Verkohlung breitet sich also von oben nach unten aus; die Grenzfläche von dem bereits verkohlten und dem vom Feuer noch nicht ergriffenen Holze ist demnach die Oberfläche eines umgekehrten Kegels, der zur Achse die Achse des Meilers selbst hat, und der sich in dem Maaße, wie die Verkohlung fortschreitet, mehr und mehr ausbreitet, bis er endlich mit der Basis des Meilers selbst zusammenfällt. Das Volumen des Holzes vermindert sich durch die Verkohlung beträchtlich und der Meiler senkt sich mehr und mehr. Sobald die Verkohlung beendigt ist, schließt man alle Oeffnungen und läßt das Feuer erlöschen. Man öffnet dann den Meiler und sucht das unvollkommen verkohlte Holz aus, welches Rauchkohlen geben würde.

Die Gase, welche sich während der Verkohlung entwickeln, enthalten Stickstoff aus der Luft, welche zum Verbrennen gedient hat, Kohlensäure und Kohlenoxyd, entstanden durch die lebhafte Verbrennung der Kohle, Destillationsprodukte des Holzes: Wasserstoff, Wasserdampf, mehrere organische Substanzen, unter denen man die Essigsäure, den Holzgeist und die theerartigen Stoffe unterscheidet. Die relativen Proportionen dieser Substanzen variiren übrigens im Verlaufe der Arbeit.

Durch die Verkohlung in Meilern giebt das Holz ungefähr 15% Kohle, durch die Destillation in verschlossenen Gefäßen 25 bis 30%, diese ist aber nur mit Vortheil auszuführen, wenn man Holzessig und Theer zu erhalten wünscht; die so erhaltene Kohle ist außerdem leicht und wenig geschätzt.

§ 1756. Die Verkohlung der Steinkohle wird oft in Meilern in der Nähe der Gruben ausgeführt. Man giebt diesen Meilern gewöhnlich eine verlängerte prismatische Form und versieht sie im Innern mit horizontalen Längs- und Querkanälen und mit vertikalen Schornsteinen, die zur Circulation der Luft dienen. Die dicksten Steinkohlenstücke werden in das Innere gelegt, die kleinen Stücke läßt man für die äußeren Theile zurück. Die Bedeckung wird aus Staub von Stein-

kohlen und Coaks gemacht, den man mit Wasser anfeuchtet, um ihm mehr Consistenz zu geben. Die Verkohlung ist übrigens der von Holz fast gleich.

Außerdem bereitet man Coaks, indem man die Steinkohlen einer unvollständigen Verbrennung in Oefen unterwirft, worin man den Zutritt der Luft so regelt, daß so wenig Kohle als möglich, verbrennt.

Endlich bereitet man noch Coaks durch Destillation der Steinkohlen in Cylindern; das Hauptprodukt dabei ist das Leuchtgas, die Coaks sind nur Nebenprodukt, sie sind sehr leicht und nur für häusliche Heizung anwendbar.

Fabrikation von Leuchtgas.

§ 1757. Das Leuchtgas wird gewöhnlich durch trockne Destillation von Steinkohlen dargestellt. Alle Steinkohlen sind nicht gleich brauchbar zu dieser Fabrikation, die besten sind die, welche wir mit dem Namen Fettkohlen mit langer Flamme (1315) bezeichnet haben. Die Steinkohlen von Mons und Commentry, welche man in Paris allgemein anwendet, geben im Mittel 23 Cubikmeter Gas von 100 Kil. Die Destillation wird in großen, cylindrischen, gußeisernen Retorten ausgeführt, welche parallel zu zwei, drei oder fünf auf einem Heerde liegen. Jede Retorte hat oben eine vertikale Röhre, deren Mündung, durch eine Schwarzblechplatte verschlossen, zum Einbringen der Steinkohle dient, daran ist auch das Rohr befestigt, welches das Gas ableitet. Die Temperatur des Ofens muß bis zur hellen Kirschrothglühhitze gesteigert und darin erhalten werden; ist die Temperatur höher, so erhält man ein Gas, welches mit wenig leuchtender Flamme brennt, weil das Zweifach-Kohlenwasserstoffgas und die sehr flüchtigen Oele, die hauptsächlich die Helle der Flamme bedingen, in diesem Falle Kohle absetzen und sich in Einfach-Kohlenwasserstoffgas verwandeln, dessen Verbrennung wenig Licht hervorbringt; wenn hingegen die Temperatur niedriger ist, so bilden sich viel flüchtige Oele, welche nicht in dem Gase suspendirt bleiben können und sich

in den Kühlgefäßen absetzen. Die Dauer der Destillation ändert sich nach der Güte der Steinkohle, deren hygrometrischem Zustande und der Einrichtung der Apparate. Der Rückstand besteht aus leichten Coaks, die für häusliche Feuerung gut verwendet werden können.

Das durch Destillation der Steinkohle erhaltene Gas besteht vorzüglich aus einfach Kohlenwasserstoff, gemengt mit veränderlichen Mengen von Doppeltkohlenwasserstoff, Wasserstoff Kohlenoxyd, Kohlensäure, Stickstoff, mehr oder weniger leicht zu verdichtenden öligen Körpern, ammoniakalischen, cyan- und schwefelhaltigen Produkten und theerartigen Substanzen. In diesem Zustande verbreitet es einen sehr stinkenden Geruch und die Produkte seiner Verbrennung sind selbst riechend; es ist deshalb nothwendig, es zu reinigen, zumal wenn es im Innern von Wohnungen gebraucht werden soll. Zu diesem Zwecke wird das Gas nach dem Austritte aus der Retorte in ein zum Theil mit Wasser gefülltes Fäßchen geleitet durch ein Rohr, welches 2 bis 3 Centimeter in das Wasser eintaucht, so daß die Verbindung der Retorten mit den Apparaten, worin das Gas gesammelt wird, unterbrochen ist. Der größte Theil des Wassers und des Theers verdichtet sich in dem Fäßchen, welches mit einem Schwimmer versehen ist, der das Niveau der Flüssigkeit constant erhält und den Ueberschuß der verdichteten Produkte fortwährend abfließen läßt. Das Gas durchstreicht dann eine Reihe mehr oder weniger abgekühlter Röhren, worin die Verdichtung des Wassers und des Theers beendigt wird, darauf Kasten, die Metallsalze enthalten, vorzüglich Manganchlorür und schwefelsaures Eisenoxydul, welche die ammoniakalischen Salze zersetzen und den Schwefelwasserstoff abscheiden; endlich geht das Gas durch andre Kasten, die Kalkhydrat enthalten, welches Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und andre saure Dämpfe absorbirt. Es ist wichtig, diese Reinigungen nicht zu weit zu treiben, weil man das Gas seiner öligen Dämpfe zu vollständig berauben und dadurch seine Leuchtkraft bedeutend schwächen würde.

Das Gas wird in Gasometern gesammelt, einer Art großer Glocken von Schwarzblech, die in große Kufen aus wasserdichtem Mauerwerke umgekehrt und mit Wasser gefüllt sind. Das Gewicht dieser Gasometer ist durch Gegengewichte theilweise ins Gleichgewicht gebracht, wodurch ihnen nur das zu dem Drucke nothwendige Gewicht bleibt, welchen die Vertheilung des Gases in die Röhren, die der Gasometer speisen muß, erfordert. Dieser Druck besteht: 1) aus den Widerständen, welche das Gas erfährt, indem es in den Röhren circulirt, die gewöhnlich eine große Ausdehnung haben; 2) aus dem Ueberschusse an elastischer Kraft, den man dem Gase geben muß, damit es in hinreichender Menge aus den Röhren ausströmt; 3) aus dem nothwendigen Drucke, um es in die höchsten Quartiere zu leiten, deren Niveau oft höher ist, wie das des Gasometers. Dieser letzte Druck ist leicht zu berechnen, wenn man den Unterschied h zwischen dem Niveau des Gasometers und dem der höchsten Röhre kennt, und die Dichtigkeit d des Gases in Rücksicht auf die der Luft; er ist dann gleich dem Gewichte einer Wassersäule von 0,001293. hd Höhe.

Ende des vierten und letzten Theils.

Druck von J. Draeger in Berlin, Adlerstr. 9.